



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

JAAKKO MÄKELÄ
MOLYBDEENIN VAIKUTUS STABILOIDUN FERRIITTISEN
RUOSTUMATTOMAN TERÄKSEN HAPETTUMISEEN
KORKEISSA LÄMPÖTILOISSA

Diplomityö

Tarkastajat: professori Mika Valden

TkT Petri Jussila

Tarkastajat ja aihe hyväksytty

Luonnontieteiden ja ympäristö-

tekniikan tiedekuntaneuvoston

kokouksessa 7.9.2011

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

MÄKELÄ, JAAKKO: Molybdeenin vaikutus stabiloidun ferriittisen ruostumatoman teräksen hapettumiseen korkeissa lämpötiloissa

Diplomityö, 94 sivua, 17 liitesivua

Syyskuu 2011

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: professori Mika Valden ja TkT Petri Jussila

Rahoittaja: Teknologiateollisuuden 100-vuotissäätiön Metallinjalostajien rahasto

Avainsanat: Stabiloitu ferriittinen ruostumaton teräs, molybdeeni, hapettuminen, passiivikalvo, elektronispektroskopia, XPS

Tämän työn tarkoituksena on tarkastella EN 1.4521 -tyyppisen ruostumattoman teräksen pinnan hapettumista korkeissa lämpötiloissa. Erityisenä mielenkiinnon kohteena on molybdeenin vaikutus pinnan hapettumiseen. Tutkimuksissa saatuja tuloksia voidaan verrata vastaavaan molybdeenittömään EN 1.4509 -teräkseen.

Tutkimuksissa tehdyillä kokeilla on pyritty selvittämään pinnan hapettumisen alkuvaiheita korkeissa lämpötiloissa, lämpötilan vaikutusta passiivikalvon kemialliseen koostumukseen sekä ilmakehässä korkeissa lämpötiloissa muodostuvan oksidikerroksen rakennetta. Kokeet suoritettiin kontrolloiduissa olosuhteissa tyhjiölaitteistossa lukuun ottamatta ilmakehässä tehtyjä lämmityksiä. Pinnan kemiallista koostumusta tutkittiin röntgenviritteisellä fotoelektronispektroskopialla (XPS).

Hapettumisen alkuvaiheissa molybdeenillä ei havaittu olevan merkittävää vaikutusta pinnan koostumukseen. Aluksi pinnalla oksidoituvat kromi sekä mahdollisesti muut hyvin stabiileja oksideja muodostavat seosaineet. Tämä oksidi peittyy raudan oksideilla, kun happialtistusta kasvatetaan. Korkea lämpötila edesauttaa stabiileimpien oksidien syntyä ja vähentää raudan oksidien määrää pinnalla. Molybdeenin oksidit ovat vähemmän stabiileja kuin esimerkiksi piin ja kromin oksidit, minkä vuoksi lämpötilaa nostettaessa molybdeenin oksidien määrän havaitaan vähenevän.

Molybdeenin vähäisen hapettumisen vuoksi metallisen molybdeenin osuus kasvaa hieman lähellä metallin ja sen pinnalle syntyneen oksidikerroksen rajapintaa. Jo pienen määrän molybdeeniä havaittiin vähentävän pinnalle syntyvän oksidikerroksen paksuutta. Rajapinnan läheisyydessä sijaitseva molybdeeni voi siis hidastaa seosaineiden diffuusiota oksidikerrokseen ja täten hidastaa oksidikerroksen kasvua. Lisäksi molybdeenin oksidit voivat pelkistyä lähellä metallin ja oksidin rajapintaa ja luovuttaa tällä tavalla happea edesauttaen stabiilimpien oksidien syntyä rajapinnan läheisyydessä. Nämä vaikutukset ja molybdeenin merkitys pinnan passivoitumisessa sähkökemiallisesti vaativissa olosuhteissa tekevät siitä erittäin hyödyllisen seosaineen ruostumattomissa teräksissä.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

MÄKELÄ, JAAKKO: Influence of molybdenum on the high-temperature oxidation behavior of stabilized ferritic stainless steel

Master of Science Thesis, 94 pages, 17 Appendix pages

September 2011

Major: Engineering Physics

Examiners: Professor Mika Valden and Dr. Tech Petri Jussila

Funding: Technology Industries of Finland Centennial Foundation Fund for the Association of Finnish Steel and Metal Producers

Keywords: Stabilized ferritic stainless steel, molybdenum, oxidation, passive film, electron spectroscopy, XPS

The goal of this study is to investigate the high-temperature oxidation of the surface of an EN 1.4521 grade stainless steel. A specific point of interest is the influence of molybdenum on the oxidation of the surface. The results of the study can be used to compare with the results of a corresponding molybdenum-free EN 1.4509 grade stainless steel.

The experiments conducted in this study are used to gain insight to the initial stages of high-temperature oxidation, the effect of temperature on the chemical composition of the passive film formed on the surface and the composition of passive film formed on the stainless steel when exposed to atmospheric conditions and high temperature. The chemical composition of the surface was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

During the initial oxidation molybdenum was not observed to have any remarkable effect on the chemical composition of the surface. Chromium and other stable oxide forming elements are oxidized on the surface first. This initial oxide layer is covered with iron oxides when oxygen exposure is increased. High temperature promotes the formation of the most stable oxides and diminishes the oxidation of iron on the surface. Molybdenum oxides are less stable than e.g. silicon and chromium oxides which leads to the observation of a smaller amount of molybdenum oxides when the temperature is increased.

Due to the minute oxidation of molybdenum, the relative amount of metallic molybdenum builds up near the metal-oxide interface. A small amount of molybdenum was observed to diminish the thickness of the oxide layer formed on the surface. Thus, molybdenum near the interface may slow down the diffusion of other elements towards the oxide layer and therefore diminish the growth of the oxide. In addition, molybdenum oxides can reduce to the metallic state near the metal-oxide interface and in this way enhance the formation of more stable oxides. These effects and the effect of molybdenum on the passivation of the surface in demanding electrochemical conditions make it a very useful alloying element for stainless steel materials.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö suoritettiin Tampereen teknillisen yliopiston Optoelektronikan tutkimuskeskuksen pintatieteen laboratoriossa. Työn ensimmäisenä tarkastajana toimi professori Mika Valden ja toisena tarkastajana TkT Petri Jussila, joita haluan kiittää hyvistä ja erittäin asiantuntevista neuvoista työn eri vaiheissa.

Haluan kiittää Teknologiateollisuuden alaisuudessa toimivaa Metallinjalostajat ry:tä pintatieteen tutkimusryhmälle myönnetystä apurahasta, joka mahdollisti diplomityön rahoituksen. Lisäksi kiitän Outokumpu Stainless Oy:tä diplomityön toteutuksen mahdollistaneista näyttemateriaaleista.

Pintatieteen tutkimuslaboratorion yhteishenki ja henkilökunnan asiantuntemus ovat tehneet tämän diplomityön lisäksi myös aiempien vuosien työskentelyn laboratoriossa miellyttäväksi kokemukseksi. Haluankin kiittää työn tarkastajien lisäksi TkK Markku Hannulaa, TkK Annaleena Vallaa, DI Harri Ali-Löyttyä, DI Leena Kannista, DI Niina Jokista, TkT Marko Ahosta, TkT Kimmo Lahtosta sekä dos. Mika Hirsimäkeä yhteisestä ajasta menneinä vuosina.

Lopuksi haluan kiittää rakasta tulevaa vaimoani Noora Katilaa ymmärryksestä ja tuesta niin työn teon aikana kuin muulloinkin menneinä vuosina.

Tampereella 7.9.2011

Jaakko Mäkelä
Insinöörinkatu 59 B 53
33720 Tampere
makela.jaakko@gmail.com

SISÄLLYS

1. Johdanto	1
2. Seosmetallien pintailmiöt	3
2.1 Pintojen termodynamiikkaa	3
2.1.1 Pintajännitys ja pinnan vapaaenergia	3
2.1.2 Segregaatio	5
2.2 Pinnan oksidoituminen	8
2.2.1 Passiivikalvon muodostumisen alkuvaiheet	8
2.2.2 Passiivikalvon kasvumekanismit	10
2.2.3 Seosmetallien hapettuminen	13
2.2.4 Haitallinen korroosio	15
3. Tutkittava materiaali	18
3.1 Ruostumattoman teräksen yleisiä ominaisuuksia	18
3.2 Ruostumattoman teräksen kiderakenteet	19
3.3 Passiivisuus	22
3.3.1 Passiivisuutta kuvaavat mallit	23
3.4 Seosaineiden vaikutus ruostumattomassa teräksessä	25
3.4.1 Nikkelin vaikutus	25
3.4.2 Molybdeenin vaikutus	26
3.4.3 Niobiumin ja titaanin vaikutus	29
3.4.4 Muiden seosaineiden vaikutus	30
4. Tutkimusmenetelmä – XPS	32
4.1 Valosähköinen ilmiö	32
4.2 XPS:n toimintaperiaate	35
4.2.1 XPS-mittauksen peruseriaate	35
4.2.2 XPS pintatieteen tutkimusmenetelmänä	36
4.2.3 Röntgensäteily	39
4.2.4 Elektronien energian analysointi	41
4.3 Fotelektronin emissioon liittyvät prosessit	43
4.3.1 Alku- ja lopputilaefektit	43
4.3.2 Elektronin kulkeutuminen materiaalissa	44
4.3.3 Auger-emissio	45
4.4 XPS-spektrien tulkinta	46
4.4.1 Yleisspektrit	47
4.4.2 Tarkkuusspektrit	48

4.5	Alkuaineiden syvyysjakauman määrittäminen	50
4.5.1	Kulmaerotteinen XPS	50
4.5.2	Sirontataustan analysointi	51
4.5.3	Syvyysprofilointi sputtertoimalla	53
5.	Tutkimusten suorittaminen	55
5.1	Tutkitut näytteet	55
5.2	Työssä käytetty tutkimuslaitteisto	57
5.2.1	Multilab-laitteisto	57
5.2.2	XPS-laitteisto	59
5.3	Suoritettavat kokeet	61
5.3.1	Näytteen puhdistus	61
5.3.2	Segregaatiokokeet	62
5.3.3	Hapetuskokeet	62
5.3.4	Jälkilämmityskokeet	63
5.3.5	Lämmityskokeet ilmakehässä	64
5.4	Spektrien mittaaminen ja analysointi	65
6.	Tutkimustulokset	68
6.1	Lämmityksen vaikutus pinnan koostumukseen	68
6.2	Hapetuksen vaikutus pinnan koostumukseen	71
6.2.1	Hapettumisen alkuvaiheet 723 K:n lämpötilassa	71
6.2.2	Hapettumisen alkuvaiheet 923 K:n lämpötilassa	75
6.3	Lämmityksen vaikutus oksidikalvossa	77
6.4	Ilmakehässä muodostuva oksidikerros	79
6.5	Vertailua vastaaviin tutkimuksiin	82
7.	Yhteenveto	84
	Lähteet	86
A.	Yleisspektrejä	95
B.	Tarkkuusspektrejä 723 K:n hapetuksista	101
C.	Tarkkuusspektrejä 923 K:n hapetuksista	105
D.	Tarkkuusspektrejä jälkilämmityskokeista	109

LYHENTEET JA MERKINNÄT

a	Yhtä moolia alkuainetta vastaava pinta-ala
AES	Auger-elektronispektroskopia (Auger Electron Spectroscopy)
AIISI	Amerikkalainen ruostumattomien terästen merkintästandardi (American Iron and Steel Institute)
ARXPS	Kulmaerotteinen röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopia (Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy)
at-%	Atomiprosenttiosuus
BCC	Tilakeskeinen kuutiollinen hila (Body Centered Cubic)
BCT	Tilakeskeinen tetragoninen hila (Body Centered Tetragonic)
D	Diffuusiovakio
D_0	Diffuusion taajuustekijä
D_i	Diffuusion voimakkuutta kuvaava vakio
d	Kahden diffuusiopaikan välinen etäisyys kiderakenteessa
$d_{3/2}, d_{5/2}$	Sivukvanttilukua 3 vastaavien silpoutuneiden energiatilojen merkintätapa
e	Alkeisvaraus, $e \approx 1,602 \times 10^{-19}$ C
E	Energia
E_B	Sidosenergia
E_f	Fotonin energia
E_F	Fermi-energia
E_{kin}	Kineettinen energia
E_{segr}	Segregaatioenergia
E_{vac}	Potentiaalienergia, kun ympäristön vuorovaikutus voidaan arvioida mitättömäksi
EN	Eurooppalainen ruostumattomien terästen merkintästandardi
ESCA	Röntgenviritteisen fotoelektronispektroskopian alkuperäinen nimitys (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
eV	Energian yksikkö, elektronivoltti, $1 \text{ eV} \approx 1,602 \times 10^{-19}$ J
f	Alkuaineen tai yhdisteen syvyysjakaumaa kuvaava funktio
F	Hetkellistä elektronivuon suuruutta kuvaava funktio
FAT	Vakioläpäisyenergia (Fixed Analyzer Transmission)
FCC	Pintakeskeinen kuutiollinen hila (Face Centered Cubic)
FEAL	Laitteiston latauskammio (Fast Entry Air Lock)
FRR	Vakiohidastussuhde (Fixed Retarding Ratio)
G	Väliaineessa tietyn matkan kulkeneiden elektronien energiajakaumaa kuvaava funktio

\mathcal{G}	Systeemin Gibbsin vapaaenergia
h	Planckin vakio, $h \approx 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \times \text{s} \approx 4,136 \times 10^{-15} \text{ eV} \times \text{s}$
H'	Hamilton-operaattorista riippuva vuorovaikutusmatriisi
H_{subl}	Sublimaatiolämpö
HSA	Puolipalloanalysaattori (Hemispherical Analyser)
I	Intensiteetti
J	Mitattavien fotoelektronien määrä sekunnissa
k	Kemiallisen siirtymän vaikutusta kuvaava vakio
k_L	Lineaarisen reaktiokinetiikan reaktionopeusvakio
k_P	Parabolisen reaktiokinetiikan reaktionopeusvakio
K, L, M	Pääkvanttilukuja 1, 2 ja 3 vastaavien elektronikuorten merkintätapa
$K\alpha$	Karakteristisen rontgensäteilyn spektriviiva
$K\beta$	Röntgenlähteen valenssitulojen relaksaation aiheuttama spektriviiva
L	Kaasualtistuksen yksikkö, Langmuir, $1 \text{ L} = 1,33 \times 10^{-6} \text{ mbar} \times \text{s}$
L_1, L_2, L_3	L-kuoren eri energiatiloja, kokonaiskvanttilukuja vastaavat merkin- nät vähenevän sidosenergian järjestyksessä
M	Metallisen alkuaineen merkintätapa reaktioissa
m-%	Massaprosenttiosuus
met	Alkuaineen metallinen muoto
n	Ainemäärä
ox	Alkuaineen oksidoitunut muoto
q	Sähköinen varaus
$p_{1/2}, p_{3/2}$	Sivukvanttilukua 2 vastaavien silpoutuneiden energiatilojen merkin- tätapa
PRE	Pistekorroosiolta suojautumista kuvaava kerroin (Pitting Resistance Equivalent)
Q	Diffuusion aktivaatioenergia
r_1, r_2	Sisemmän ja ulomman puolipallon säteet energia-analysaattorissa
R	Moolinen kaasuvakio, $R \approx 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \times \text{mol}}$
S	Sensitiivisyyskerroin
\mathcal{S}	Systeemin entropia
s, p, d	Sivukvanttilukuja 1, 2 ja 3 vastaavien elektronikuorten orbitaalien merkintätapa
t	Kulunut aika
T	Lämpötila kelvineissä
T_C	Curie-lämpötila
STM	Tunnelointimikroskopia (Scanning Tunneling Microscopy)
V	Sähköinen potentiaali
\mathcal{V}	Systeemin tilavuus

VB	Valenssivyö (Valence Band)
W	Transitiotodennäköisyys ajan yksikköä kohden
x	Kuljettu matka yhdessä ulottuvuudessa
x^s, x^b	Ainemäärän suhteellinen osuus vastaavasti pinnalla ja sisäfaasissa
X	Oksidikerroksen paksuus
XPS	Röntgenviriteinen fotoelektronispektroskopia (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
Y	Sputterointisaanto
z	Syvyys näytteen pinnalta mitattuna
Å	Pituuden yksikkö, ångström, $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
ϕ_s	Pinnan työfunktio
ϕ_{sp}	Spektrometrin työfunktio
γ	Pintajännitys
λ	Vaimenemissyvyys
ν	Sähkömagneettisen säteilyn taajuus
ψ_i, ψ_f	Systeemin alku- ja lopputilan aaltofunktiot
$\rho(E)$	Energiatilatiheys
θ	Näytteen pinnan normaalin ja detektointisuunnan välinen kulma

1. JOHDANTO

Ruostumattomat teräkset ovat eräitä nopeimmin kasvavista ja siten myös tärkeimmistä metalliteollisuuden osa-alueista. Kyseisiä materiaaleja käytetään erittäin laajalti niiden monien hyvien ominaisuuksien vuoksi sekä siksi, että ne soveltuvat useisiin sovelluskohteisiin kodinkoneista rakennusteollisuuteen. Yleisellä tasolla ruostumattomat teräkset kestävät hyvin ympäristöstä aiheutuvaa korroosiota ja ovat erittäin pitkäikäisiä. Lisäksi materiaali hygieenistä ja helposti kierrätettävissä. Hyödyllisiin ominaisuuksiinsa nähden kyseessä on kuitenkin suhteellisen halpa materiaali. [1; 2, s. 3]

Ruostumattomat teräsmateriaalit koostuvat rautapohjaisista seosmetalleista, jotka sisältävät vähintään 11 % kromia [3]. Materiaalin ominaisuuksia saadaan muokattua halutunlaisiksi seostamalla sitä erilaisilla seosaineilla. Eri seosaineilla voi olla hyvin erilaisia vaikutuksia materiaaliin. Kromin merkitys ruostumattomassa teräksessä on sen kyky muodostaa tiivis ja vain muutamia nanometrejä ohut passiivikalvo materiaalin pinnalle. Tämä passiivikalvo estää metallin ja ympäristön välisiä reaktioita ja suojaa tällä tavalla materiaalia korroosiolta. [4, ss. 5–9]

Seostamalla materiaalia sille pyritään usein saamaan ominaisuuksia, joiden ansiosta sen käyttöä voidaan laajentaa yhä vaativampiin olosuhteisiin. Esimerkiksi molybdeeni parantaa ruostumattoman teräksen korroosionkesto-ominaisuuksia klooripitoisissa liuosympäristöissä, joissa vastaava molybdeeniton teräs altistuu hyvin voimakkaalle korroosiolle. Toisaalta esimerkiksi niobiumilla ja titaanilla voidaan ennaltaehkäistä monikiteisen metallin herkistymistä raerajakorroosiolle hiilen vaikutuksesta korkeissa lämpötiloissa. Erittäin monissa teräksissä käytetään seosaineena nikkeliä, jonka vaikutuksesta teräksen kiderakenne saadaan muutettua ferriittisestä austeniittiseksi jo huoneenlämmössä. [4, ss. 5–9] Nikkelin epävakaan hintatason vuoksi viime aikoina on kuitenkin panostettu nikkelitömien, kiderakenteeltaan ferriittisten ruostumattomien terästen tutkimiseen ja kehittämiseen [1].

Seosaineilla on usein myös niiden varsinaisen tarkoituksen lisäksi muita vaikutuksia materiaalissa. Ne voivat esimerkiksi muuttaa kiderakennetta, kuten nikkelin tapauksessa, tai luoda sekundäärisiä faaseja metallissa etenkin korkeissa lämpötiloissa. [5, ss. 250–255] Korkeissa lämpötiloissa myös ilmiöt kuten diffuusio ja segregatio luovat sisäfaasista poikkeavan koostumuksen materiaalin pinnalle ja vaikuttavat siten myös pinnalle muodostuvan passiivikalvon rakenteeseen ja koostumukseen.

[6, 7] Tässä työssä tutkittiin kromin lisäksi molybdeenillä, niobiumilla ja titaanilla seostetun ruostumattoman teräksen hapettumista ja passiivikalvoa, kun pinnan hapettuminen tapahtui korkeassa lämpötilassa.

Koska ruostumattoman teräksen pinnalla ja erittäin ohuessa passiivikalvossa tapahtuvat ilmiöt määräävät materiaalin suojaavat ominaisuudet, pintatieteen menetelmät sopivat hyvin tällaisen materiaalin tutkimiseen. Tähän työhön liittyvät kokeelliset tutkimukset tehtiin käyttäen röntgenviritteistä fotoelektronispektroskopiaa, jossa hyödynnetään valosähköistä ilmiötä pinnalla olevien alkuaineiden ja yhdisteiden tunnistamiseen. Tunnistaminen perustuu elektronien kvantittumiseen diskreeteille energiatiloille atomeissa. Elektronispektroskooppisilla menetelmillä saadaan tietoa materiaalin uloimmista atomikerroksista, joten kyse on todella pintaherkästä tutkimuksesta. Pintakerrosten syvyysuuntaisesta alkuaine- ja yhdistejakaumasta voidaan saada tietoa hyödyntämällä elektronien epäelastiseen siroamiseen perustuvia analyysimenetelmiä. Toisaalta näytteen pinnasta voidaan myös irrottaa atomikerroksia hitaasti kohdistamalla pinnalle ionisuihku, eli sputteroimalla, jolloin fotoelektronispektrejä voidaan mitata myös syvemmältä materiaalista. [8]

Tässä työssä esitellään tehtyyn tutkimukseen liittyvä teoreettinen tausta, käytetyt tutkimusmenetelmät sekä saadut tutkimustulokset. Kappaleessa 2 kerrotaan metallien pintailmiöistä tutkimusolosuhteissa ja kappaleessa 3 ruostumattoman teräksen ja sen seosaineiden ominaisuuksista. Kappaleessa 4 esitellään tutkimusmenetelmä, röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopia ja siihen liittyvä teoria. Tutkimuksessa käytetyt laitteistot ja tehdyt kokeet sekä niihin liittyvät tiedot ovat esitettynä kappaleessa 5. Kappaleessa 6 esitellään saadut tutkimustulokset sekä niiden pohjalta tehty analysointi pinnalla tapahtuvista prosesseista. Lopuksi kappaleessa 7 on yhteenveto työstä.

2. SEOSMETALLIEN PINTAILMIÖT

Kiinteän materiaalin ja ympäristön vuorovaikutukset tapahtuvat faasien rajapinnoilla. Vuorovaikutusmekanismeja tutkittaessa on siksi tärkeää ottaa huomioon nimenaan tutkittavan materiaalin pintaominaisuudet. Seosmetallien pinnoilla tyyppisiä ilmiöitä ovat esimerkiksi eri seosaineiden rikastuminen suhteessa sisäfaasin konsentraatioihin ja eri seoskomponenttien erilainen hapettuminen. Edellä mainituista tekijöistä riippuvat ominaisuudet määräävät sen, millaisia oksidirakenteita materiaalin pinnalle syntyy, kun pinta reagoi hapen kanssa.

Materiaalin pinnan voidaan tilanteen mukaan katsoa koostuvan vain materiaalin uloimmasta atomikerroksesta tai useista atomikerroksista pinnan läheisyydessä. Kaasun reagoidessa kiinteän materiaalin kanssa reaktioiden vaikutus ulottuu yleensä vain uloimpiin atomikerroksiin. Toisaalta sähköisen varauksen kertyminen pinnalle voi vaikuttaa eristemateriaalissa jopa satojen atomikerrosten syvyydellä. Varaus voi vaikuttaa myös ympäröivään faasiin, jolloin pinnan määritelmä voi tarkoittaa useita atomi- tai molekyylikerroksia rajapinnan molemmiin puoliin. [9, s. 15] Yksi atomikerros on kiteisessä materiaalissa vain joitakin ångströmejä paksu, joten pinnan reaktioita tarkasteltaessa puhutaan yleensä nanometrien mittakaavan ilmiöistä.

2.1 Pintojen termodynamiikkaa

Pinnan ja sisäfaasin atomeilla on huomattavasti erilaiset ympäristöt sidosten muodostamisen suhteen, minkä vuoksi myös niiden ominaisuudet poikkeavat merkittävästi. Tarkastellaan seuraavaksi metallien pintojen termodynaamisia ominaisuuksia ja niiden eroa suhteessa sisäfaasin vastaaviin ominaisuuksiin.

2.1.1 Pintajännitys ja pinnan vapaaenergia

Termodynamiikasta tiedetään, että kappaleen tilavuuden muuttamiseen vakiopainneessa vaaditaan energiaa. Paineelle analogisesti voidaan määritellä suure, joka kuvaa tilavuuden sijaan pinta-alan muuttamisen ja siihen vaadittavan energian välistä suhdetta. Tämä suure on pintajännitys, γ , jolle pätee:

$$\delta W_{T,P}^s = \gamma dA, \quad (2.1)$$

missä $\delta W_{T,P}^s$ on pinta-alan muutokseen dA vaadittava työ, kun paine, P , ja lämpötila, T , pysyvät vakiona. Pintajännityksen voidaan ajatella kuvaavan materiaalin kykyä vastustaa sen pinta-alan kasvattamista. Analogisesti ulkoisen paineen voidaan ajatella kuvaavan systeemin kykyä vastustaa kappaleen laajenemista kolmessa ulottuvuudessa. [9, s. 273]

Kemiallisessa tasapainossa olevan systeemin Gibbsin vapaaenergian kokonaisuusmuutos $d\mathcal{G}$ voidaan kirjoittaa seuraavasti:

$$d\mathcal{G} = -\mathcal{S}dT + \mathcal{V}dP + \gamma dA, \quad (2.2)$$

missä \mathcal{S} on systeemin entropia ja \mathcal{V} tilavuus. Määritellään Gibbsin vapaaenergia siten, että se jakautuu pinnan ja sisäfaasin komponentteihin. Tällöin vapaaenergia kokonaisuudessaan saadaan pinnasta ja sisäfaasista koostuvien systeemien summasta:

$$\mathcal{G} = A\mathcal{G}^s + N\mathcal{G}^0, \quad (2.3)$$

missä A on systeemin pinta-ala, \mathcal{G}^s vapaaenergia pinta-alan yksikköä kohden, N sisäfaasiatomien lukumäärä ja \mathcal{G}^0 vapaaenergia atomia kohden. Jos lämpötila ja paine ovat vakioita, vapaaenergian muutokseen vaikuttavat vain muutokset pinnan pinta-alassa. Kaavan (2.3) perusteella saadaan:

$$\begin{aligned} d\mathcal{G}_{T,P} &= d(A\mathcal{G}^s) \\ &= \left(\frac{\partial (A\mathcal{G}^s)}{\partial A} \right)_{T,P} dA \\ &= \left[\mathcal{G}^s + A \left(\frac{\partial \mathcal{G}^s}{\partial A} \right)_{T,P} \right] dA. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Kappaleen pinta-alaa voidaan kasvattaa joko tuomalla pinnalle lisää atomeja tai venyttämällä kappaletta siten, että atomien määrä ei muutu. Mikäli pinta-alaa kasvatetaan siten, että atomien määrä pinnalla säilyy vakiona, kasvavat sidospituudet, jolloin myös pintajännitys kasvaa. Toisaalta, jos materiaali koostuu vain yhdestä alkuaineesta, ja pinnalle tuodaan atomeja sisäfaasista, \mathcal{G}^s ei muutu:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{G}^s}{\partial A} \right)_{T,P} = 0, \quad (2.5)$$

jolloin kaavojen (2.1), (2.4) ja (2.5) perusteella saadaan:

$$\begin{aligned} d\mathcal{G}_{T,P} &= \mathcal{G}^s dA = \gamma dA \\ \Leftrightarrow \gamma &= \mathcal{G}^s. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Yhden komponentin systeemille pintajännitys vastaa siis pinnan vapaaenergiaa. Usein pintajännityksestä käytetäänkin kirjallisuudessa nimitystä pintaenergia. [9, ss. 275–276]

Kaavan (2.6) tulos voidaan tulkita kappaleen pyrkimyksenä termodynaamisesti aina sellaiseen tilaan, jossa pintajännitys minimoituu. Kiderakenteissa tämä nähdään atomien pyrkimyksenä pakkautua siten, että pinnalla havaitaan kiderakenteen tiheimmin pakkautunut taso. Myös metallipinnan hapettumisen voidaan ajatella johtuvan systeemin pyrkimyksestä minimoida pintajännitys, sillä metallin ja oksidikerroksen välisen rajapinnan ja oksidikerroksen ja kaasufaasin välisen rajapinnan yhteenlaskettu pintajännitys on pienempi kuin metallin ja kaasufaasin välisen rajapinnan. [9, ss. 276–277]

2.1.2 Segregaatio

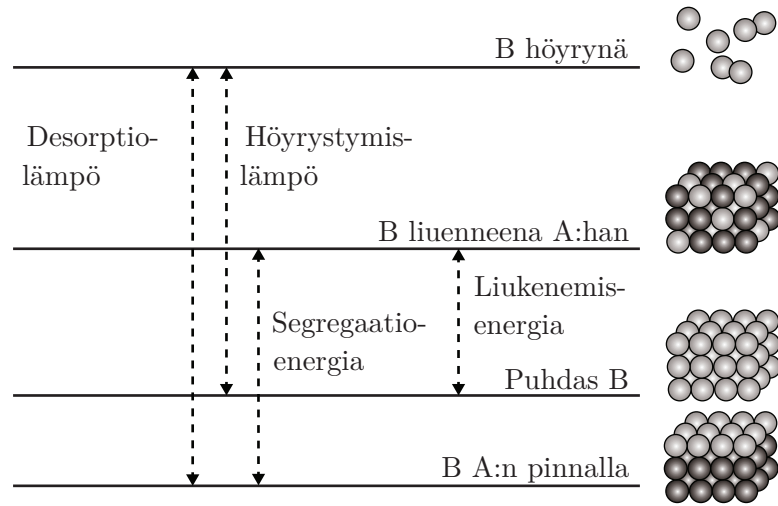
Useampia komponentteja sisältävissä metalliseoksissa seosaineilla on yleensä taipumus sitoutua eri tavoin eri atomeihin. Esimerkiksi binäärisessä metalliseoksessa, joka sisältää alkuaineita A ja B, mahdollisia sidoksia ovat A–A, B–B ja A–B. Mikäli sidos A–B on näistä voimakkain, on seosaineiden sekoittuminen energeettisesti edullista. Muussa tapauksessa A- ja B-atomit voivat muodostaa erillisiä faaseja. [9, s. 282]

Jos B muodostaa voimakkaan pintasidoksen, sen pintakonsentraatio on sisäfaasin konsentraatiota merkittävästi suurempi. Tällainen tilanne on silloin, jos B:n desorptiolämpö, eli pyrkimys irrota A:n pinnalta on suurempi kuin puhtaan B:n höyrystymislämpö. Tilannetta havainnollistaa kuva 2.1. Vastaavasti, jos B muodostaa voimakkaamman sidoksen A:n kanssa sisäfaasissa kuin pinnalla, B:n pintakonsentraatio jää sisäfaasin konsentraatiota pienemmäksi. Eri seosaineiden hakeutumista termodynaamisesti optimaaliseen kohtaan materiaalissa kutsutaan segregaatioksi. Segregaatioon vaikuttaa alkuaineiden ominaisuuksien lisäksi materiaalin kiderakenne ja esimerkiksi atomien koko. [9, s. 282]

Kun binääriseen A–B metalliseoksen oletetaan koostuvan lähes samankokoisista atomeista, joiden segregaatioon vaikuttavat vain erot atomien sitoutumisessa, voidaan johtaa seuraava yhtälö:

$$\frac{x_2^s}{x_1^s} = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp \left[\frac{(\gamma_1 - \gamma_2) a}{RT} \right], \quad (2.7)$$

kun x_1^s ja x_2^s ovat vastaavasti komponenttien tai A ja B pintakonsentraatiot, x_1^b ja x_2^b



Kuva 2.1: Kaaviokuva binäärisen metalliseoksen energetiikasta. Mukailtu lähteestä [9, s. 282]

vastaavasti konsentraatiot sisäfaasissa, γ_1 ja γ_2 komponenttien pintajännitykset, a yhtä moolia alkuainetta vastaava pinta-ala, R moolinen kaasuvakio ja T lämpötila. [9, ss. 285–286]

Kunkin metallin pintajännityksen suuruuden voidaan ajatella riippuvan siitä, kuinka voimakkaita sisäfaasiatomien väliset sidokset ovat. Mitä suurempi energia vaaditaan siirtämään atomi sisäfaasista pinnalle, sitä suuremman arvon pintajännitys saa. Sublimaatiolämpö ΔH_{subl} vastaa energiaa, joka vaaditaan katkaisemaan yhden moolin atomeja sidokset sisäfaasissa. Siirrettäessä atomeja pinnalle joudutaan katkaisemaan vain osa atomien sidoksista. Metallien sublimaatiolämmön ja pintajännityksen välille on saatu kokeellisesti todettua seuraava riippuvuussuhde:

$$\gamma a \approx 0,16\Delta H_{subl}. \quad (2.8)$$

Tällöin kaava (2.7) saadaan muotoon:

$$\frac{x_2^s}{x_1^s} = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp \left[\frac{0,16 (\Delta H_{subl1} - \Delta H_{subl2})}{RT} \right]. \quad (2.9)$$

Kaavan (2.9) mukaisesti metalli, jolla on matalin sublimaatiolämpö, segregoituu pinnalle voimakkaimmin. Kaava pätee vain metalleille, sillä esimerkiksi oksideille ja orgaanisille yhdisteille yksiselitteistä kaavan (2.8) mukaista approksimaatiota ei ole olemassa. Kaavan (2.9) mukainen malli on hyvin yksinkertaistettu tapaus segregaatista, sillä siinä ei oteta huomioon alkuaineiden sekoittumisentalpaa ja toisaalta seoksen atomit oletetaan saman kokoisiksi. Kaava antaa kuitenkin hyvän arvion segregoitumisen asteelle yksinkertaistetussa tilanteessa. [9, ss. 286–291]

Toinen tapa tarkastella segregoitumisen astetta on vertailla eri epäpuhtaus- tai seosaineiden segregoitumisenergioita eri materiaaleissa. Segregaatioenergia voidaan määritellä sen työn määräksi, joka vaaditaan siirtämään seosaineatomi sisäfaasista materiaalin pinnalle, kuten kuvassa 2.1 on esitetty. Näitä arvoja on taulukoitu eri tietokantoihin. Esimerkiksi Ruban et al. ovat koonneet laskennallisesti saamia arvoja transitiometallien segregoitumiselle [10]. Taulukossa 2.1 on taulukoitu tiettyjen transitiometallien pintajännityksiä, sublimaatiolämpöjä ja segregatioenergioita raudan pinnalle. Taulukosta voidaan havaita, että seoskoostumuksella on merkittävä vaikutus segregatioon. Lisäksi pinnan leikkaussuunta vaikuttaa merkittävästi niin pintajännitykseen kuin segregatioonkin.

Taulukko 2.1: Pintajännityksien, sublimaatiolämpöjen ja segregatioenergioiden arvoja BCC-kiderakenteisille transitiometalleille. Kaikki arvot on ilmoitettu yksiköissä eV/atomi. Kolme ensimmäistä saraketta kuvaavat puhtaan aineen käyttäytymistä [11, 12] ja kaksi viimeistä käyttäytymistä raudan seosaineena [10]. Alaindeksit (100) ja (111) kuvaavat pinnan kidetason leikkaussuuntaa.

Alkuaine	$\gamma_{(100)}$	$\gamma_{(111)}$	$0,16\Delta H_{subl}$	$E_{segr,Fe(100)}$	$E_{segr,Fe(111)}$
Fe	1,265	2,694	0,690	1,73	1,20
Cr	2,020	3,626	0,658	0,16	0,10
Mo	2,410	4,068	1,091	0,03	-0,06
Nb	1,987	3,668	1,204	-0,83	-0,65

Kaikki segregatioenergioiden laskennalliset tuloksetkaan eivät käytännössä ota huomioon kaikkia segregatioon vaikuttavia tekijöitä. Kuten taulukon 2.1 arvoista voidaan havaita, kromilla ei teoreettisten laskennallisten tulosten mukaan ole merkittävää taipumusta segregoitua raudan pinnalle Fe–Cr-seoksissa. Kokeelliset havainnot kuitenkin osoittavat, että Fe–Cr-seoksissa Cr rikastuu pinnalle korkeissa lämpötiloissa, mikä myös edesauttaa ruostumattomien terästen passiivikalvon muodostumista [7]. Cr:n segregoitumisen on arveltu aiheutuvan magneettisten ja kemiallisten vuorovaikutusten yhteisvaikutuksesta. [13]

Segregaatiota seosmetallipinnoilla voidaan tutkia esimerkiksi XPS-menetelmällä (kappale 4), jolla saadaan tietoa tutkittavan näytteen uloimmista atomikerroksista. Segregaatio edellyttää useimmissa tapauksissa tutkittavan näytteen lämmittämistä, jotta materiaalin sisäfaasissa olevat seosaineet saavat riittävän termisen energian kulkeutuakseen materiaalin pinnalle. Edellä esiteltyt mallit segregaatiolle ovat yksinkertaistuksia todellisesta tilanteesta, sillä tutkittavat näytteet voivat olla monikiteisiä, niissä voi tapahtua eri seosaineiden yhteissegregaatiota ja pinnalle adsorboituneilla atomeilla tai molekyyileillä voi olla merkittävä vaikutus segregatioon. Esimerkiksi hapen kemisorptio edesauttaa kromin segregatiota Fe–Cr-seoksissa joh-

tuen kromin selektiivisestä oksidoitumisesta. Toisaalta Cr:n ja C:n yhteissegregaatio voi aiheuttaa kromin karbidien erkautumista monikiteisen ruostumattoman teräksen raerajoilla, minkä seurauksena materiaali herkistyy ja altistuu raerajakorroosiolle [5, ss. 250–258]. Segregaation tutkimisessa on siis käytettävä kontrolloituja olosuhteita ja otettava huomioon useita osatekijöitä analyysissä. [14]

2.2 Pinnan oksidoituminen

Puhtaan metallipinnan atomeilla on huomattava kyky muodostaa sidoksia pinnalle ympäristöstä tulevien atomien tai molekyylien kanssa. Pinnalle tarttuvan molekyylin sanotaan adsorboituvan pinnalle, ja mikäli sidos on niin voimakas, että pinnalla tapahtuu varauksen siirtymistä, kutsutaan syntynyttä sidosta kemisorptiosidokseksi. Mikäli adsorboituvan molekyylin atomien välinen sidos katkeaa adsorptiotapahtumassa, puhutaan dissosiatiiivisesta kemisorptiosta. Kun riittävä määrä happea kemisorboituu metallipinnalle, alkaa oksidikerros kasvaa syvyysuunnassa. Kasvun kinetiikkaan vaikuttaa muun muassa lämpötila, jossa prosessi tapahtuu.

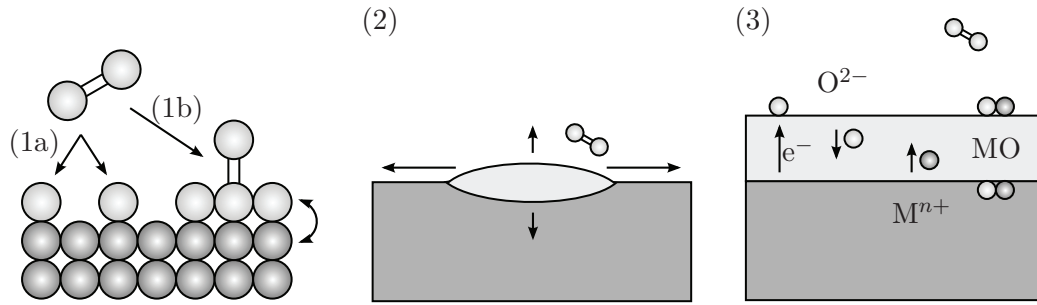
Metallipinnan oksidoitumisella voi olla merkittäviä haittavaikutuksia, mikäli pinnan atomien hapettuminen ei rajoitu ohuen passiivikalvon muodostumiseen. Tällöin puhutaan materiaalin kannalta haitallisesta korroosiosta. Metallimateriaalien kehittämisen eräs päätavoite on ehkäistä korroosiota.

2.2.1 Passiivikalvon muodostumisen alkuvaiheet

Useimmat metallipinnat hapettuvat hapettavan komponentin läsnäollessa spontaanisti. Hapettavana komponenttina voi toimia esimerkiksi O_2 tai H_2O . Ilmakehässä tapahtuvassa hapettumisessa pinnalle merkittävimpana komponenttina adsorboituu O_2 -molekyyliä, joiden vaikutuksesta useimmat metallipinnat hapettuvat. Pinnan peittyminen dissosiatiiivisesti kemisorboituneilla happiatomeilla on hapettumisen ensimmäinen vaihe, joka on esitetty kuvan 2.2 vaiheessa (1a). Tämä vaihe on yleensä hyvin nopea ja tapahtuu jo erittäin pienillä happialtistuksilla. [6, 15]

Tietyissä vaiheissa O^{2-} -ionit siirtyvät pinnalta alempiin atomikerroksiin, jonka jälkeen pinta alkaa hapettua syvyysuunnassa. Siirtyminen alempiin atomikerroksiin tapahtuu paikanvaihtoprosessilla, jossa kemisorboitunut O_2 -molekyyli voi sähköisellä varauksellaan myötävaikuttaa O^{2-} - ja metalli-ionien keskinäiseen sijaintiin. Tämä vaihe on esitetty kuvan 2.2 vaiheessa (1b). Tällöin tapahtuu myös oksidin ydintyminen, joka tarkoittaa metallioksidin kasvamista yksittäisiin kohtiin substraattipinnalla. Yksittäiset happiatomit pystyvät siirtymään ydintymien läheisyyteen pinnalla pintadiffuusion välityksellä. Metallioksidisidos syntyy helpoiten sellaisilla metalliatomeilla, jotka ovat heikoimmin sitoutuneet, eli atomeilla, joilla on vähiten sidoksia muihin metalliatomeihin. Ydintyminen tapahtuukin yleensä pintadefektien kohdalla

tai monikiteisissä materiaaleissa raerajoilla. [15, 16]



Kuva 2.2: Metallipinnan hapettumisen vaiheet. Aluksi happimolekyylejä adsorboituu metallipinnalle dissosiatiivisesti (1a), jonka jälkeen vapaiden pintapaikkojen vähetessä pinnan happimolekyylit voivat aiheuttaa viereisten atomien paikanvaihdon (1b). Tämän jälkeen pinnan defektien kohtiin syntyneet oksidinukleatit kasvavat pinnan suunnassa (2). Viimeisessä vaiheessa koko pinta on peittynyt oksidilla, ja kerroksen kasvun määrittelee ionien liikkuvuus oksidissa (3).

Oksidiydintymä kasvaa lähinnä pinnan suuntaisesti (kuvan 2.2 vaihe (2)) kunnes se kohtaa toisen ydintymän. Ydintymät kasvavat kunnes koko pinta peittyy metallioksidilla. Tämän jälkeen reaktionopeus hidastuu, sillä hapettuminen vaatii ionien kulkeutumista oksidikerroksen läpi (kuvan 2.2 vaihe (3)). Mekanismeja, joilla hapettuminen jatkuu, on eritelty osiossa 2.2.2. [6, 15]

Seosmetalleissa yhdellä komponentilla on usein muita suurempi taipumus muodostaa oksideja. Esimerkiksi hapen adsorptiolämpö on samaa luokkaa transitiometalleilla Cr, Mo ja W, mutta koska kromilla metallin sisäiset sidokset ovat näistä heikoimpia, sen on helpompi muodostaa uusia sidoksia ja pinnalle syntyvän hapen adsorptiokerroksen muodostuminen vaatii vähiten energiaa. [15] Fe–Cr-seoksissa pinnan oksidoitumiseen liittyvä energetiikka johtaa kromin preferentiaaliseen hapettumiseen ja tätä kautta kromin rikastumiseen pinnalla. Eri metallien taipumusta muodostaa stabiileja oksideja voidaan havainnollistaa vertailemalla oksidien muodostumisen Gibbsin vapaaenergiaita, joita on tietyille transitiometalleille koottu taulukkoon 2.2.

Taulukko 2.2: Gibbsin vapaaenergiaita $\Delta_f G^0$ standardiolosuhteissa eri transitiometallien oksidien muodostumiselle [12]. Luvut on ilmoitettu yksiköissä kJ/mol.

Cr ₂ O ₃	Cr ₂ FeO ₄	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	MoO ₂	MoO ₃	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅
-1058,1	-1343,8	-742,2	-1015,4	-533,0	-668,0	-378,6	-740,5	-1766,0

2.2.2 Passiivikalvon kasvumekanismit

Metallien pinnalle kasvavien passiivikalvojen kasvumekanismeille on esitetty erilaisia malleja, joista merkittävimmät ovat pitkään olleet ohuille kalvoille toimiva Cabrera–Mott-malli ja paksummille oksidikerroksille toimiva Wagnerin malli. Nämä mallit eivät kuitenkaan selitä hapettumisilmiötä kaikissa lämpötiloissa, sillä ohuen kalvon kasvuun liittyy yleensä matala lämpötila ja paksun kalvon kasvuun vastavasti korkea. Lämpötilan lisäksi kasvun kinetiikkaan vaikuttavat hapettava materiaali ja ympäröivät olosuhteet. Esimerkiksi liuosolosuhteissa oksidikerroksen kasvuun pätevät samat periaatteet kuin kaasufaasissa, mutta kerroksen koostumus tai lopullinen paksuus voi olla erilainen. [17]

Mikäli metallin ja hapen välinen reaktio pääsee etenemään jatkuvasti ilman, että reaktioita rajoittaa ionien tai atomien siirtyminen, on reaktiokinetiikka usein lineaarista. Tällainen kinetiikka voi esiintyä pinnan hapettumisen alkuvaiheissa (kuvan 2.2 vaiheet (1a), (1b) ja (2)) [16], tai kun oksidikerros ei ole suojaava esimerkiksi halkeamien tai huokosten vuoksi. Lineaarista reaktiokinetiikkaa voidaan kuvata seuraavasti:

$$\frac{dX}{dt} = k_L, \quad (2.10)$$

missä X on oksidikerroksen paksuus, k_L substraattimateriaalista, kaasun koostumuksesta ja lämpötilasta riippuva lineaarinen reaktionopeusvakio ja t kulunut aika. Lineaarisen kinetiikan reaktioissa oksidikerroksen paksuuden muutosnopeus on siis vakio. [6]

Wagnerin teoria perustuu siihen, että ionien diffuusion rajapinnalta rajapinnalle oletetaan olevan kasvua rajoittava tekijä. Diffuusio johtuu muutoksista alkuaineiden kemiallisessa potentiaalissa oksidikerroksessa. Rajapinnoilla muodostuvien varausaikaansaaman sähkökentän oletetaan olevan oksidikerroksen sisällä niin pieni, ettei se vaikuta merkittävästi ionien liikkumiseen. Wagnerin mallin mukainen oksidikerroksen kasvun kinetiikka on parabolista:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_P}{2X}, \quad (2.11)$$

missä k_P on parabolinen reaktionopeusvakio. Malli ei päde ohuilla kalvoilla, koska mallissa oletetaan, että varausjakauma on tasainen koko oksidikerroksessa. Tämä ei kuitenkaan yleisesti päde lähellä rajapintoja, ja tämän vuoksi mallia ei voi soveltaa ohuille oksidikalvoille, sillä tällöin epätarkkuus kasvaa suureksi. Wagnerin mallia voidaan pitää useimmissa tapauksissa pätevänä vain, kun $X \gg 20$ nm. Tämä malli on fenomenologinen, eikä se siten selitä atomaarisia prosesseja oksidikerroksessa. Wagnerin mallin mukaisiin johtopäätöksiin voidaan kuitenkin päätyä selittämällä

oksidikeroksessa tapahtuvat prosessit atomaaristen defektien avulla. [17]

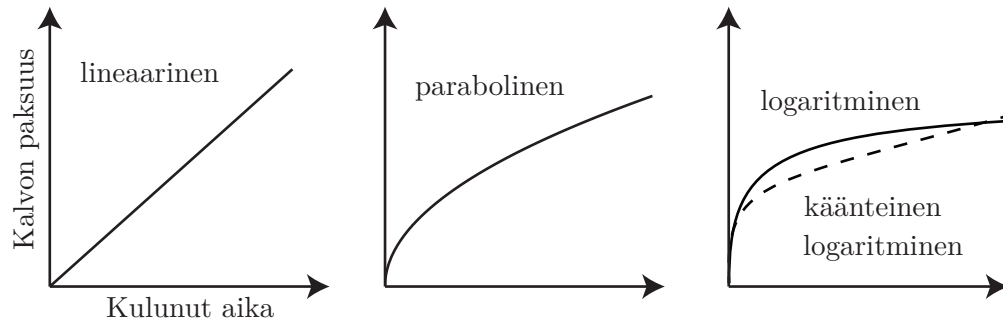
Ohuiden kalvojen kasvun tapauksessa sähkökentän vaikutus oksidikeroksessa on otettava huomioon. Ohuen kalvon kasvua selittäviä malleja on kehitetty useita, joista eräs merkittävimmistä on vuosien saatossa ollut Cabrera–Mott-malli. Malli olettaa, että elektronit kulkevat oksidikeroksessa vapaasti ja voivat täten ionisoida pinnalla olevia happiatomeja. Pintaan kulkeutuminen vaatii noin 1 eV:n kynnysenergian, mutta levossa olevilla elektroneilla ei ole tällaista energiaa normaaliolosuhteissa. Ohuen kalvon ollessa kyseessä kulkeutuminen tapahtuukin tunneloitumalla. [6, 16]

Koska tunneloituminen rajoittuu materiaalista riippuen vain muutamaa nanometriin ulos materiaalin pinnasta, on kyseinen ilmiö pääroolissa vain hapettumisen käynnistymisessä. Kun passiivikalvo kasvaa usean nanometrin paksuuteen, eri merkisten varausten synnyttämä sähkökenttä rajapintojen välillä pitää yllä ionien liikettä. Sähkökenttä syntyy, koska happiatomien pelkistyessä anioneiksi oksidi-kaasu-rajapinnalla on ylimäärä negatiivista varausta ja toisaalta kalvon alle kertyy positiivisesti varautuneita metallikationeita. Rajapintojen välinen sähkökenttä kuitenkin heikkenee oksidikerroksen paksuuden kasvaessa, jolloin ionien liike hidastuu hyvin nopeasti. Tämän vuoksi oksidikerros jää hyvin ohueksi, kun terminen energia ei riitä pitämään yllä ionien liikettä. [6, 16]

Cabrera–Mott-mallin mukainen reaktiokinetiikka on muotoa:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{D_i}{d} \exp\left(\frac{X_1}{X}\right), \quad (2.12)$$

missä D_i on diffuusion voimakkuutta kuvaava vakio, d kahden diffuusiopaikan välinen etäisyys kiderakenteessa ja X_1 kalvon paksuuden teoreettinen yläraja, jolla mallin asettamat oletukset pätevät. Wagnerin mallia vastoin Cabrera–Mott-malli toimii hyvin, kun $X \ll 20$ nm. Kinetiikka on alkuehdoista riippuen joko suoraan tai kääntäen logaritminen. Näiden eroa on vaikea havaita käytännön mittauksissa. [6, 17] Kuvassa 2.3 on esitetty kuvaajat oksidikerroksen paksuudesta ajan funktiona eri reaktiokinetiikoilla.



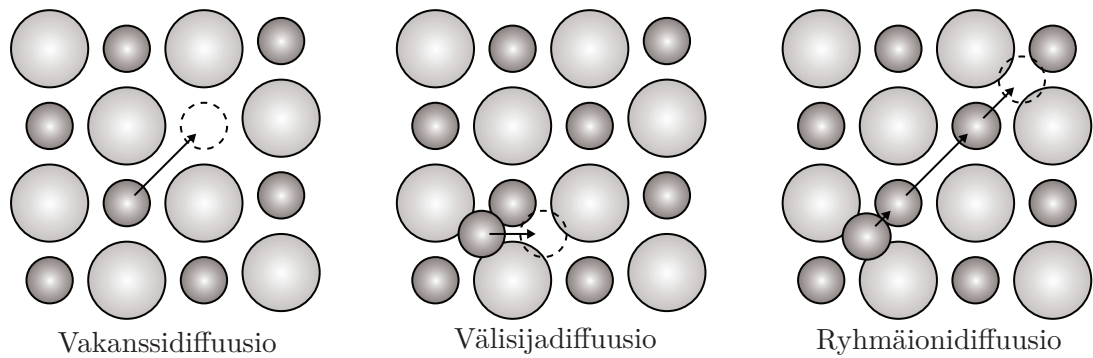
Kuva 2.3: Kuvaajat oksidikerroksen kasvun mahdollisista reaktiokinetiikoista. Kuvaajissa on esitettyä oksidikerroksen paksuus kuluneen ajan funktiona

Cabrera–Mott-mallille on esitetty useita vaihtoehtoisia mekanismeja [6, 18], mutta yleisesti oikeana pidettävää mallia ei ohuen kalvon kasvumekanismeille ole olemassa. Merkittäviä kehitysaskelaita oksidikalvon kasvuteorioissa ovat olleet pistedefektimalli (Point Defect Model, PDM) [19] ja Fe–Cr–Mo-seoksille pätevä yhdistetyn johtavuuden malli (Mixed Conduction Model, MCM) [20]. Nämä mallit ottavat liuosolosuhteissa huomioon kalvon yli kytketyn jännitteen lisäksi mahdolliset reaktiota rajoittavat tekijät kalvon rajapinnoilla. Malleilla on pystytty selittämään myös eri seosaineiden vaikutusta metalliseoksen pinnan reaktioissa liuosolosuhteissa.

Oksidikerroksen kasvussa on huomioitava, että lämpötilan muutos voi muuttaa kasvumekanismia, ja esimerkiksi seosaineiden diffuusio riippuu voimakkaasti lämpötilasta [6]:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right), \quad (2.13)$$

missä D on aineen diffuusiovakio, D_0 materiaalista ja diffundoituvasta aineesta riippuva niin kutsuttu taajuustekijä ja Q diffuusion aktivaatioenergia. Kaavan (2.13) mukaisesti diffuusio voi olla eri aineilla hyvin erilaista, kun lämpötilaa muutetaan. Yleensä monikiteisen materiaalin raerajoilla on merkittävä vaikutus diffuusion, sillä ne mahdollistavat matalamman aktivaatioenergian kulkeutumisreitit atomeille ja ioneille [21, s. 116]. Kuvassa 2.4 on esitetty diffuusiomekanismeja, joilla atomi tai ioni voi liikkua metallissa tai oksidikerroksessa.



Kuva 2.4: Diffuusiomekanismeja. Vakanssidiffuusio on näistä yleisin mekanismi, sillä metallit sisältävät vakansseja ja ionihilat niin sanottuja Schottky- ja Frenkel-defektejä, jotka muodostavat vakansseja hilaan. Välisijadiffuusio on ionihilassa mahdollista kationeille, mutta harvinaista huomattavasti isommille anioneille. Ryhmäionidiffuusiossa ahtaaseen tilaan joutuvat ionit vaikuttavat myös kauempiin ioneihin hilassa. Mukailtu lähteestä [6]

Hyvin korkeissa lämpötiloissa havaitaan parabolinen reaktiokinetiikka, jonka myötä oksidikerros voi pitkällä aikavälillä kasvaa mikrometrien paksuuteen [21, s. 4]. Tässä työssä materiaalin pinnalle kasvavat kerrokset ovat kuitenkin nanometrien luok-

kaa, sillä happialtistukset ovat maltillisia ja altistusajat lyhyitä. Diffusion vaikutus on kuitenkin kyseisissä lämpötiloissa otettava huomioon merkittävänä osatekijänä.

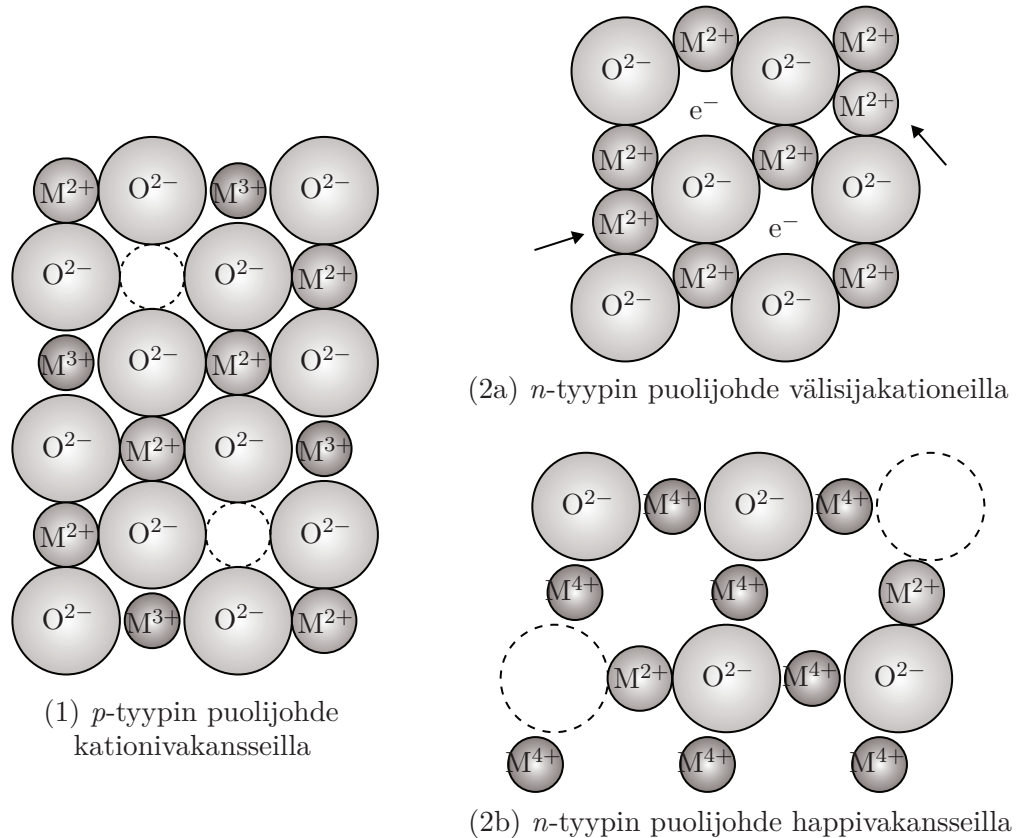
2.2.3 Seosmetallien hapettuminen

Oksidoitumisen yhteydessä syntyvän oksidikalvon rakenne riippuu seosmetalleilla useista tekijöistä. Siihen vaikuttavat muun muassa seosaineiden reaktiivisuudet, suhteelliset konsentraatiot, liikkuvuuksien erot oksidissa ja sisäfaasissa, sekä kuinka hyvin eri komponenttien oksidit sekoittuvat keskenään. Lisäksi lopulliseen rakenteeseen vaikuttavat ympäröivän oksidantin osapaine ja lämpötila, jossa reaktiot tapahtuvat. Mikäli metalliseos sisältää useita seoskomponentteja, monimutkaistuu tilanne entisestään. Binäärisessä metalliseoksessa oksidoituminen voi tapahtua kahden seoskomponentin välillä selektiivisesti tai kilpailevasti. [6] Mallien fysikaaliset periaatteet pätevät myös useamman komponentin systeemeissä, mutta niiden soveltaminen ei ole yhtä suoraviivaista [21, s. 316].

Selektiivisessä oksidoitumisessa vain toinen seoskomponentti oksidoituu. Tällöin toinen komponentti on liian jalo muodostaakseen stabiileja oksideja, tai sitä on niin pieni suhteellinen osuus, että oksidin muodostumisen Gibbsin vapaaenergia on positiivinen. Selektiivistä oksidoitumista voi kuitenkin seurata myös toisen seoskomponentin oksidoituminen diffuusion vaikutuksesta. Kilpailevassa oksidoitumisessa molemmat seoskomponentit muodostavat stabiileja oksideja, mutta oksidikalvon rakenne riippuu suhteellisista reaktiivisuuksista ja diffuusionpeuksista. Stabiilimpi oksidi muodostuu ensimmäisenä pinnalle, mutta nopeammin diffundoituva seoskomponentti voi kasvaa tämän päälle. Tällöin hitaammin diffundoituva komponentti voi kuitenkin jatkaa oksidin muodostamista oksidin sisällä pelkistämällä toista komponenttia hapettuen samalla itse. Oksidit voivat myös sekoittua toisiinsa, tai toinen komponentti voi muodostaa oksidisaarekkeita toisen komponentin sisään. Lopullinen rakenne riippuu myös siitä, kuinka hyvin oksidit pystyvät sekoittumaan keskenään. [6]

Metallioksidit ovat sähköisiltä ominaisuuksiltaan usein puolijohteita. Oksidien defektirakenteesta riippuen puolijohteet voivat olla *p*-tyyppisiä tai *n*-tyyppisiä. *p*-tyypin puolijohteessa on alimäärä kationeita. Esimerkiksi NiO on tällainen puolijohde, jossa osa Ni²⁺-ioneista on luovuttanut ylimääräisen elektronin muodostaen Ni³⁺-ionin. Kationivakanssien vuoksi sähköinen varaus seoksessa on neutraali. Osa nikkeliatomeista sisältää siis elektroniaukon, joka aiheuttaa *p*-tyypin puolijohtavuuden. Kationit pystyvät diffundoitumaan kationivakansseja pitkin oksidin ja kaasufaasin rajapinnalle, jolla oksidi kasvaa. *n*-tyypin puolijohteessa voi olla alimäärä anioneita, jolloin puolijohtavuus syntyy tiettyjen kationien poikkeavan matalasta valenssista. Toinen vaihtoehto on ylimäärä kationeita, jolloin rakenteessa on sähköisen tasapainon säilyttämiseksi ylimäärä vapaita elektroneja. Oksidin kasvu riippuu

defektien tyypistä. Mikäli oksidissa on ylimäärä kationeita, ne voivat liikkua välisijapaikkoja pitkin oksidin ja kaasufaasin rajapinnalle, jolloin oksidi kasvaa tällä rajapinnalla. Mikäli rakenne sisältää anionivakansseja, anionit voivat liikkua oksidin ja metallin rajapinnalle, missä hapettuminen tällöin tapahtuu. [6]



Kuva 2.5: Eri tyyppiset puolijohdeet oksidikalvoissa. Tapaus (1) on tyypillinen esimerkiksi NiO-hilalle, (2a) BeO-hilalle ja (2b) ZrO₂-hilalle. Mukailtu lähteestä [6]

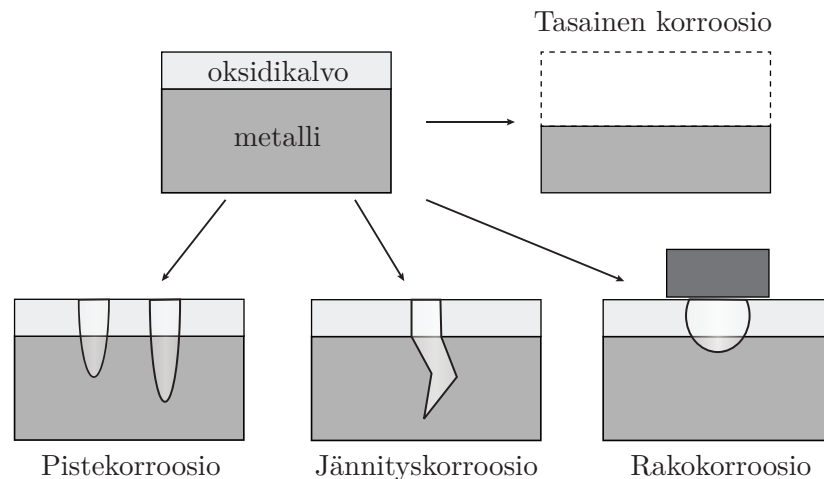
Seosmetalleissa puolijohtavuuden tyyppi voi muuttua seosainekoostumuksen mukaan. Esimerkiksi *p*-tyypin puolijohdeiden vakanssikonsentraatiota voidaan kasvattaa seostamalla niitä korkeavalenssisilla kationeilla. Tällöin myös pinnan oksidoituminen nopeutuu, sillä diffuusio on voimakkaampaa vakanssirikkaassa oksidissa. Vastaavasti *p*-tyypin puolijohdepintojen oksidoitumista voidaan hidastaa seostamalla oksidia matalavalenssisilla kationeilla. *n*-tyypin puolijohdeet käyttäytyvät tässä mielessä täysin päinvastaisesti. Puolijohdeissa, joissa on ylimäärä kationeja, korkeavalenssisilla kationeilla seostaminen vähentää kationikonsentraatiota, koska korkea positiivinen varaus voi vähentää happivakanssien määrää tai kasvattaa elektronien määrää seoksessa. Elektronien ylimäärä hidastaa uusien välitilakationien muodostumista metalliatomeista, joten kationien kokonaismäärä vähenee. Matalavalenssisilla kationeilla seostamisella on jälleen päinvastainen vaikutus. [6]

2.2.4 Haitallinen korroosio

Korroosiolle tarkoitetaan yleisesti sellaisia metallin ja sen ympäristön välisiä reaktioita, joissa metallia tuhoutuu. Korroosiota voi tapahtua useissa erilaisissa ympäristöissä, mutta yleisimmin korroosioreaktiot tapahtuvat metallin ollessa kontaktissa nesteliuoksen kanssa. Ilmakehässä tapahtuva korroosiokin johtuu usein kosteudesta, joka kondensoituu pinnalle ohueksi nestefaasikerrokseksi. Esimerkiksi happamassa elektrolyyttiliuoksessa metalli voi liueta liuokseen kationeina pelkistäen samalla protoneita vetykaasuksi. [22, ss. 13–18] Tällaista tilannetta kuvaa reaktio:



Korroosiota voidaan ajatella esiintyvän kahdenlaisena: tasaisena ja paikallisena korroosiona. Periaatekuva tasaisesta ja kolmesta erilaisesta paikallisesta korroosion lajista on esitetty kuvassa 2.6. Tasaisessa korroosiossa metallin pinta liukenee laajalla alueella ilman ensisijaisia korroosiopaikkoja. Tasaista korroosiota havaitaan esimerkiksi raudalla kosteassa ulkoilmassa ja useimmilla metalleilla happoliuoksissa. Tasaisessakin korroosiossa metallikationit liukenevat yksittäisinä atomeina tietyistä kohdista pintaa, mutta yksittäiset paikat jakautuvat pinnalle tasaisesti, joten korroosio havaitaan laajalla alueella. Paikallisessa korroosiossa paikalliset anodiset ja katodiset alueet pinnalla ovat vain tietyissä kohdissa, jolloin korroosio ei vaikuta koko pinnalla. Kolme tärkeintä paikallisen korroosion lajia ovat rakokorroosio, pistekorroosio ja jännityskorroosio. [22, s. 25]



Kuva 2.6: Tasainen korroosio ja kolme erilaista paikallista korroosiota. Mukailtu lähteestä [22, s. 26]

Metallipinnat pystyvät pelkistämään nesteliuokseen liuenneita happimolekyylejä spontaanisti. Normaalisti nestefaasissa metallipinnan läheisyyteen kulkeutuu lisää

happimolekyylejä diffuusion vaikutuksesta sitä mukaa, kun happimolekyylejä pelkistyy pinnalla. Mikäli jossakin kohtaa metallipintaa on tiivis este, jota pitkin happimolekyylien diffuusio on hidasta, tälle alueelle ei pääse kulkeutumaan riittävästi korvaavaa happea. Tällainen este voi olla esimerkiksi pultin tai ruuvin kanta. Kohtaan, jossa on saatavilla pienempi määrä happea, muodostuu muuta metallia negatiivisempi potentiaali, jolloin tällä kohdalla olevat metalliatomit hapettuvat helpommin. Tämä ilmiö aiheuttaa metallin selektiivisen liukenemisen rakokorroosion tapauksessa. Metallin liukenemista seuraa metallikationien reagointi vesimolekyylien kanssa, jolloin muodostuu H^+ -ioneita ja liuoksen paikallinen pH laskee. Näissä olosuhteissa metallin liukeneminen voimistuu edelleen ja korroosio voi olla hyvin voimakasta. [22, ss. 263–272]

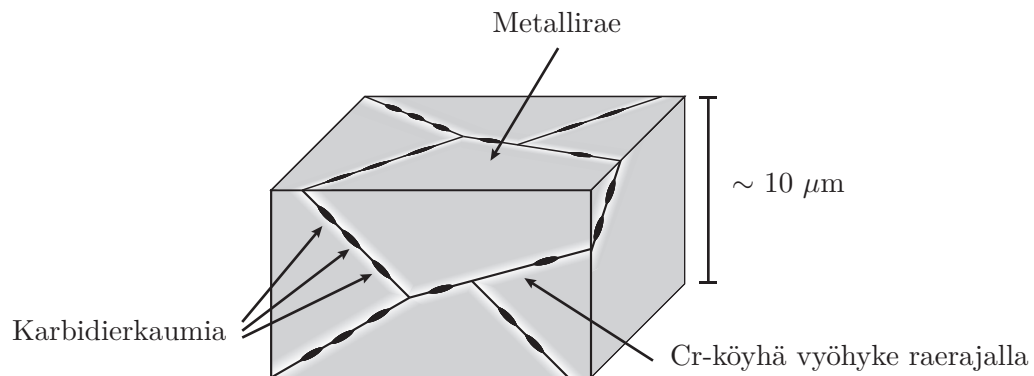
Pistekorroosiossa suojaava passiivikalvo rikkoutuu tietyistä pisteistä, jolloin metallisubstraatin pinta altistuu paikallisille hyökkäyksille. Cl^- -ionien on havaittu olevan merkittävä tekijä pistekorroosion käynnistymisessä, mutta myös muut anionit voivat vaikuttaa korroosiopisteiden syntyyn. Cl^- -ionin merkitys korroosiossa on huomattava siksi, että sitä esiintyy luonnossa runsaasti ja siksi, että se on vahva Lewis-emäs, joka reagoi Lewis-happojen, kuten metallikationien, kanssa. Cl^- -ioni on myös suhteellisen pieni anioni, jonka diffuusio on voimakasta. [22, ss. 277–278]

Pistekorroosion voimakkuutta eri materiaaleilla eri liuoksissa voidaan tutkia mitaamalla tutkittavan materiaalin läpi kulkevaa hapetus-pelkistysreaktioista aiheutuvaa virtaa materiaalin sähköisen potentiaalın funktiona. Jos virta laskee tietyssä anodisessa potentiaalissa, materiaali passivoituu, mutta jos virta kasvaa, materiaali liukenee, mikä viittaa korroosiopisteiden syntyyn. Potentiaalia, jossa pistekorroosio tapahtuu, kutsutaan usein kriittiseksi potentiaaliksi. Yleensä kriittinen potentiaali pienenee Cl^- -ionien konsentraation kasvaessa. [22, ss. 278–282]

Korroosiopisteiden syntymekanismeja ei tunneta tarkasti, mutta mekanismeille on esitetty useita hypoteeseja. Haitalliset anionit voivat kulkeutua passiivikerroksen läpi, kuluttaa passiivikalvoa tai kulkeutua pinnalla oksidikalvon rappeumien kautta. Mallit eivät ole toisiaan poissulkevia, vaikka ne selittävätkin pistekorroosion synnyn eri tavoin. Pistekorroosiota ehkäistäessä on kuitenkin tukeuduttava johonkin teoriaan. Esimerkiksi molybdeenin pistekorroosiota ehkäisevää vaikutusta on selitetty sen taipumuksella sitoa pistedefektejä ruostumattomassa teräksessä [19]. Korroosiopisteiden kasvu tapahtuu vastaavalla tavalla kuin rakokorroosion tapauksessa. Metallikationien diffuusio ulos korroosiopisteen alueelta on rajoitettu alueen geometrian vuoksi, sillä aukko passiivikalvossa voi olla hyvin pieni diffuusion kannalta tai korroosiopistettä voi peittää korroosiotuotteista muodostuva huokoinen kalvo. Reaktio jatkuu matalan pH:n vuoksi, ja koska Cl^- -ionit pääsevät kulkeutumaan korroosiotilavuuteen suhteellisen helposti, sähköisesti neutraali varaus liuoksessa säilyy, joten reaktion etenemistä ei ole rajoitettu. [22, ss. 283–288]

Jännityskorroosio aiheutuu materiaaliin kohdistuvan jännityksen ja liuosympäristön yhteisvaikutuksesta. Tällöin korroosion alkuvaiheet ovat usein lähes vastaavat kuin rako- tai pistekorroosion tapauksessa. Mikäli metalliin kohdistuu vetojännitystä, metalliin voi syntyä pieniä halkeamia korroosiopisteiden kohtiin, joissa korroosio pääsee tällöin edelleen etenemään. Jännityskorroosiohalkeamat voivat syntyä myös pintadefekteihin, kuten raerajoihin, tai mekaanisen kulutuksen vaikutuksesta. Tällöin korroosio voi vaikuttaa suoraan metalliin ilman rako- tai pistekorroosion myötävaikutusta, mikäli metalli on muutoin altis korroosiolle kyseisessä liuoksessa. Korroosio etenee vastaavasti kuin piste- ja rakokorroosio pitkälti metallipinnan läheisyydessä tapahtuvan hydroksidimuodostusreaktion vaikutuksesta, joka tekee liuoksesta happaman kapeissa halkeamissa tai raoissa. [22, ss. 320–322]

Raerajakorroosio johtuu metalliseoksen metallifaasissa olevien korroosionkestoon vaikuttavien seosaineiden köyhtymisestä monikiteisen metallin raerajojen läheisyydessä. Esimerkiksi ruostumattomassa teräksessä Cr-atomit muodostavat karbideja (kuten Cr_{23}C_6) huomattavasti Fe-atomeja voimakkaammin. Kun stabiileja oksideja muodostavat, korroosionkestoa parantavat seosaineet ovat sitoutuneet karbideihin raerajojen läheisyydessä, pinnalle muodostuvan oksidikalvon ominaisuudet heikenevät näillä alueilla. [22, ss. 27–28] Tilannetta havainnollistaa kuva 2.7.



Kuva 2.7: Stabiilomattomassa ruostumattomassa teräksessä hiili sitoo reaktiivista kromia itseensä muodostaen karbiderkaumia raerajoille. Tällöin raerajojen välittömään läheisyyteen jää Cr-köyhä alue, joka altistuu vähäisen Cr-pitoisuuden vuoksi metallin muita osia helpommin korroosiolle.

Ruostumattomalla teräksellä raerajakorroosiota voi esiintyä, kun seosaineena on riittävä määrä hiiltä, jos materiaalia lämmitetään korkeisiin lämpötiloihin. Pidettäessä materiaalia pitkään lämpötilavälillä $425 \dots 790 \text{ °C}$ C-atomit diffundoituvat sen raerajoille. Kun kromikarbiderkaumia syntyy ruostumattoman teräksen raerajoille, materiaalin sanotaan herkistyvän. Herkistymistä voidaan ehkäistä lisäämällä metalliseokseen stabiilivia seosaineita, kuten titaania tai niobiumia (kappale 3.4.3). [22, ss. 27–28; 23]

3. TUTKITTAVA MATERIAALI

Materiaalin pintaominaisuuksia tutkittaessa on tärkeää ymmärtää kunkin seosaineen vaikutukset ja mahdolliset yhteisvaikutukset materiaalissa. Tässä kappaleessa esitellään ruostumattoman teräksen ominaisuuksia ja erityisesti työssä tutkittavan ruostumattoman teräksen seosaineiden vaikutuksia pinnan ominaisuuksiin.

3.1 Ruostumattoman teräksen yleisiä ominaisuuksia

Seokset, jotka sisältävät pääkomponentteina rautaa ja vähintään noin 11 % kromia luokitellaan ruostumattomiksi teräksiksi. Tällainen seos kestää hyvin korroosiota ja on huoneilmassa käytännössä täysin ruostumaton. Kromin pitoisuutta kasvatettaessa korroosionkesto paranee. Vaativimpiin olosuhteisiin kuten esimerkiksi kulkuneuvojen avoimiin osiin ja putkistoihin vaaditaan yleensä korkeampia kromipitoisuuksia ja muita seosaineita sisältäviä teräslajikkeita. Lähes kaikki ruostumattomat teräkset sisältävät kuitenkin korkeintaan 30 % kromia ja vähintään 50 % rautaa. [3] Huomautettakoon, että ruostumaton teräs ja teräs eivät tarkoita samaa asiaa. Teräs materiaalina koostuu raudasta ja hiilestä, muttei välttämättä sisällä ollenkaan kromia toisin kuin kaikki ruostumattomat teräkset. Ruostumattomat teräkset ovatkin korroosionkesto-ominaisuuksiltaan ylivertaisia tavallisiin hiiliteräksiin nähden. [4, s. 3]

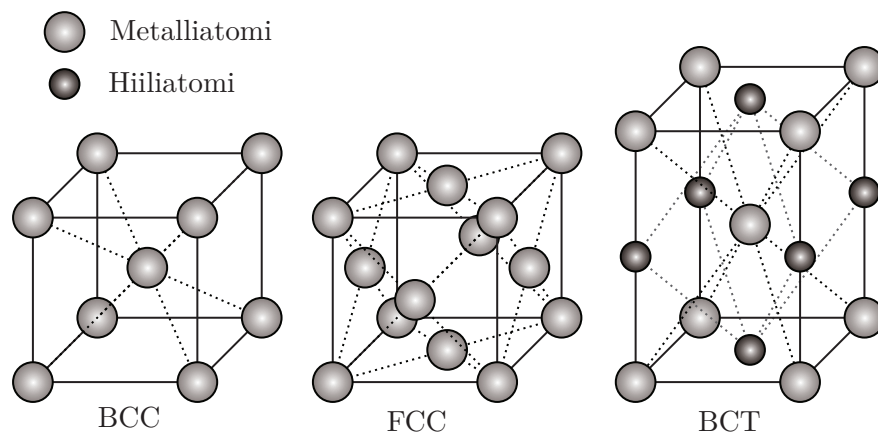
Ruostumattoman teräksen korroosionkesto perustuu sen kykyyn muodostaa kromin myötävaikutuksesta nopeasti tiivis ja ohut passiivikalvo, joka on sitoutunut vahvasti metallin pintaan. Vahva sitoutuminen on seurausta kromin ja kromioksidin hilojen yhteensopivuudesta metalli-oksidi-rajapinnalla. Passiivikalvon rakenne on sellainen, että se pystyy suojaamaan teräksen pintaa materiaalin rakennetta vahingoittavilta reaktioilta. Passiivikalvo muodostuu nopeasti hapen läsnä ollessa, joten myös naarmuuntunut passiivikalvon muodostava metalli kestää happirikkaissa olosuhteissa hyvin korroosiota. Nämä passiivikalvon ominaisuudet mahdollistavat ruostumattoman teräksen useat sovelluskohteet. [4, s. 9]

Korroosionkesto-ominaisuuksien lisäksi materiaalin valintaan eri käyttökohteissa voivat vaikuttaa esimerkiksi lujuus-, hitsattavuus- tai työstöominaisuudet. Näihin mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttavat metallin sisäfaasin rakenteet, joita voidaan muokata seosaineiden valinnalla. [2] Seosaineet vaikuttavat eri ominaisuuksiin eri tavoin, joten yksittäistä materiaalia, joka toimisi parhaiten kaikissa käyttökohteissa,

ei ole olemassa. Sen sijaan kuhunkin käyttökohteeseen on valittava sellainen materiaali, jonka seoskomponentit luovat tilanteeseen parhaiten sopivat ominaisuudet. [24] Tämän työn tutkimuksen kohteena on seosaineiden vaikutus materiaalin pintaominaisuuksiin ja erityisesti pinnan oksidoitumiseen.

3.2 Ruostumattoman teräksen kiderakenteet

Ruostumattomat teräkset luokitellaan niiden sisäfaasin kiderakenteiden perusteella eri ryhmiin: ferriittisiin, austeniittisiin ja martensiittisiin ruostumattomiin teräksiin. Neljäs luokka muodostuu duplex-teräksistä, jotka sisältävät sekä ferriittistä että austeniittistä rakennetta. Lisäksi erkaumakarkaistavat teräkset muodostavat oman luokkansa. Ferriittinen rakenne vastaa tilakeskistä kuutiollista (Body Centered Cubic, BCC), austeniittinen pintakeskistä kuutiollista (Face Centered Cubic, FCC) ja martensiittinen tilakeskistä tetragonaalista (Body Centered Tetragonal, BCT) kiderakennetta. [3] Kyseiset kiderakenteet on esitetty kuvassa 3.1.



Kuva 3.1: Ruostumattoman teräksen kiderakenteet: ferriittinen BCC-rakenne, austeniittinen FCC-rakenne ja martensiittinen BCT-rakenne. Ruostumattoman teräksen martensiittisessä rakenteessa on metalliatomien lisäksi hiiliatomeista koostuva kanta.

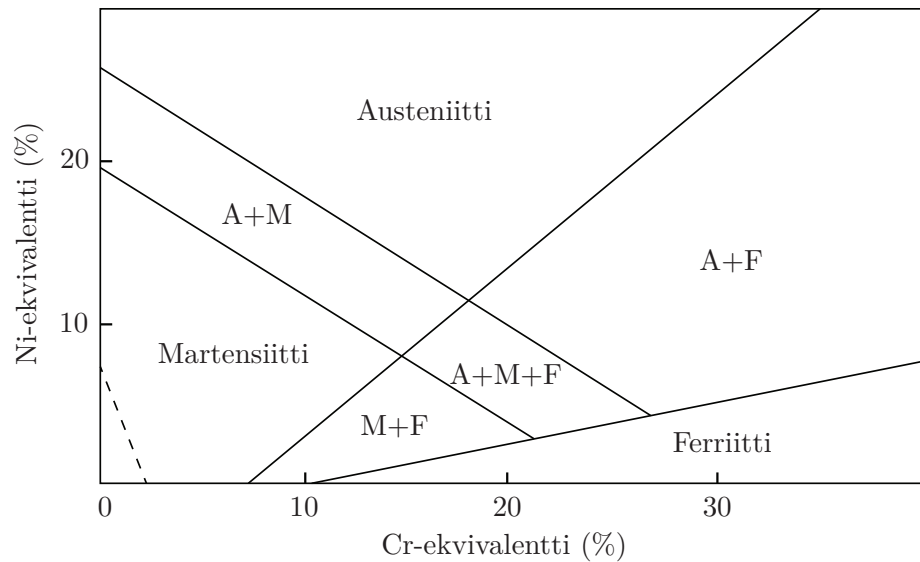
Ruostumattoman teräksen eri seosaineet suosivat erilaisia kiderakenteita, kuten ferriittistä tai austeniittistä rakennetta. Seosaineet voidaan luokitella niiden suosiman rakenteen perusteella ferriitinmuodostajiin ja austeniitinmuodostajiin ja ottaa huomioon niin sanotuissa kromi- ja nikkeli-ekvivalenttitekijöissä. Ekvivalenttitekijöiden suuruuksien perusteella voidaan päätellä muodostuvan materiaalin kiderakenne ja tätä kautta tehdä ennusteita materiaalin mekaanisista ominaisuuksista. Tekijöissä ei ole otettu huomioon esimerkiksi seosaineiden muodostamia yhdisteitä kiinteän faasin sisällä ja myös lämpötilalla voi olla vaikutusta eri termeihin. Eri lähteissä ekvivalenttitekijät onkin usein määritelty eri tavoin. Eräät arviot seosaineiden

vaikutuksista on esitetty kaavoissa (3.1) ja (3.2):

$$\begin{aligned} \text{Cr-ekvivalentti} = & \%Cr + 2 \times \%Si + 1,5 \times \%Mo + 5 \times \%V \\ & + 5,5 \times \%Al + 1,5 \times \%Ti + 1,5 \times \%W \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Ni-ekvivalentti} = & \%Ni + \%Co + 0,5 \times \%Mn + 0,3 \times \%Cu \\ & + 25 \times \%N + 30 \times \%C \end{aligned} \quad (3.2)$$

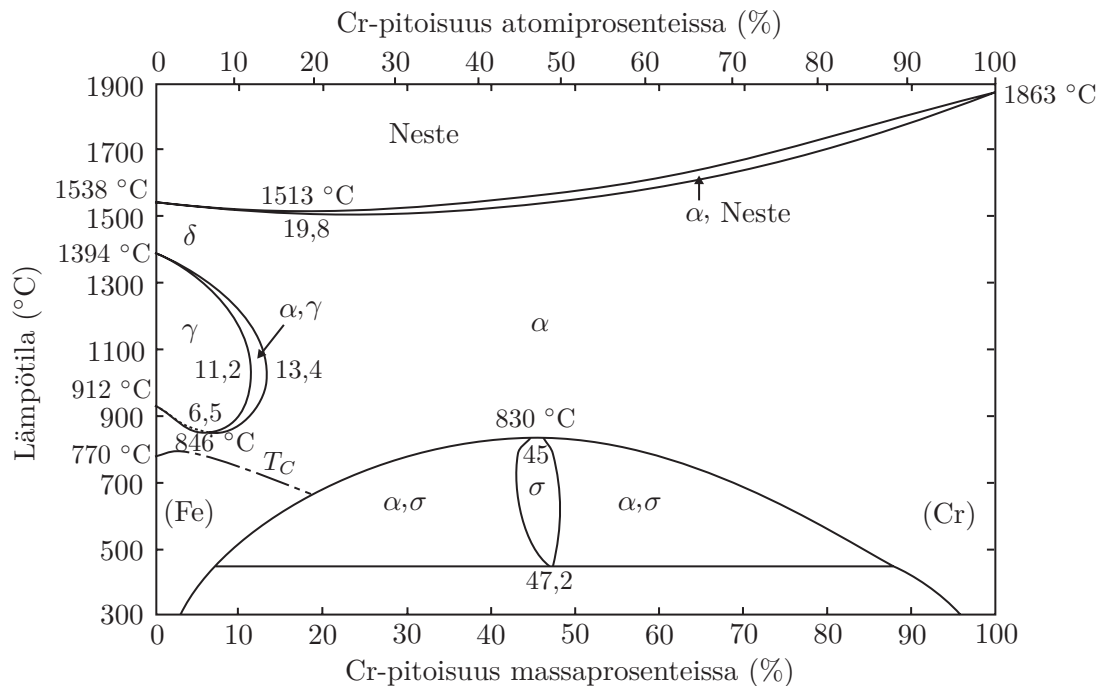
Kaavoissa prosenttiluvut tarkoittavat kyseisen alkuaineen massaprosenttiosuutta seoksessa. Cr- ja Ni-ekvivalenttien perusteella erilaisten ruostumattoman teräksen seosten kiderakenteet on esitetty kuvassa 3.2. [24]



Kuva 3.2: Kuvaaja ruostumattoman teräksen kiderakenteiden ja nikkeli- ja kromi-ekvivalenttien välisistä suhteista. Kuvassa A tarkoittaa austeniittia, F ferriittia ja M martensiittia. Mukailtu teoksesta [24]

Yksinkertaisimman ruostumattoman teräksen muodostaa binäärinen Fe–Cr-seos, jolla on useimmissa lämpötiloissa ferriittinen kiderakenne, kuten kuvasta 3.3 voidaan havaita. Nimitys “ferriittinen” tulee siitä, että näiden teräslajien kiderakenne on sama kuin raudalla huoneenlämmössä. Ferriittisten ruostumattomien terästen hyvät ominaisuudet liittyvät nimenomaan niiden korroosionkestoan. Cr-pitoisuudella on merkittävä vaikutus näihin ominaisuuksiin; mitä parempi korroosionkesto halutaan, sitä suurempi Cr-pitoisuus vaaditaan. “Superferriitit”, eli 19...30 % kromia sisältävät teräkset sisältävät usein kromin lisäksi alumiinia tai molybdeeniä ja niissä on erittäin vähän hiiltä. Cr-pitoisuuden kasvattaminen austeniittisissa teräksissä ei ole yksinkertaista, sillä kromi vahvistaa ferriittistä rakennetta, mutta ferriittisten terästen tapauksessa materiaalin rakenteen muutos ei tässä mielessä ole ongelma.

[3] Ferriittiset teräkset ovat huoneenlämmössä (niin kutsutun Curie-lämpötilan, T_C , alapuolella) ferromagneettisia aineita.



Kuva 3.3: Binäärisen Fe–Cr-seoksen faasidiagrammi. Kuvassa ferriittistä faasia on merkitty symbolilla α , austeniittista symbolilla γ ja austeniittisen transition jälkeen jälleen syntyvää ferriittiä symbolilla δ . Kahta erillistä faasia yhdistää usein alue, jossa materiaali voi esiintyä molemmista faaseista. Yksiköttömät luvut kuvaajassa merkitsevät kromin prosenttiosuuksia kyseisen faasin rajalla ja T_C Curie-lämpötilaa, jonka yläpuolella materiaali muuttuu ferromagneettisesta paramagneettiseksi. Mukailtu teoksista [12; 5, s. 251]

Kuvassa 3.3 havaittava γ -silmukka on Fe–Cr-seoksella melko pieni ja vaikuttaa kohtalaisen kapealla lämpötila-alueella. Kun seokseen lisätään nikkeliä, γ -silmukka kasvaa. Kun seoksen Ni-osuus kasvaa noin 8 m-%:iin, silmukan lämpötila-alueen alaraja on huoneenlämmön alapuolella. Tällöin austeniittinen faasi on kaikkein stabiilein. Kuten kuvista 3.2 ja 3.3 voidaan havaita, Cr-pitoisuuden kasvattaminen siirtää stabiilisuutta kuitenkin ferriittiseen suuntaan, joten korkeamman Cr-pitoisuuden teräksissä vaaditaan korkeampi Ni-pitoisuus austeniittisen faasin stabiloimiseksi. [5, ss. 250–252]

Austeniittiset ruostumattomat teräkset ovat kaikkein laajimmin käytössä oleva teräslaji. Tämä johtuu pääasiassa siitä, että niillä on hyvän korroosionkeston lisäksi monia hyviä mekaanisia ominaisuuksia. Toisin kuin muut teräslajit, ne eivät ole ferromagneettisia ja sopivat siksi hyvin sovelluksiin, joissa magneettisuutta on vältettävä. [3] Austeniittisten teräslajien ominaisuudet tekevät niistä hyvin monikäyttöisiä. Viime vuosina nikkelin hinta on kuitenkin vaihdellut suuresti, ja tämän

vuoksi nikkelittömien terästen suosiminen on pitkällä tähtäimellä taloudellisesti järkevää. Ferriittisten teräslajien kehittäminen ja tutkiminen on siis terästeollisuudelle tärkeää. [1]

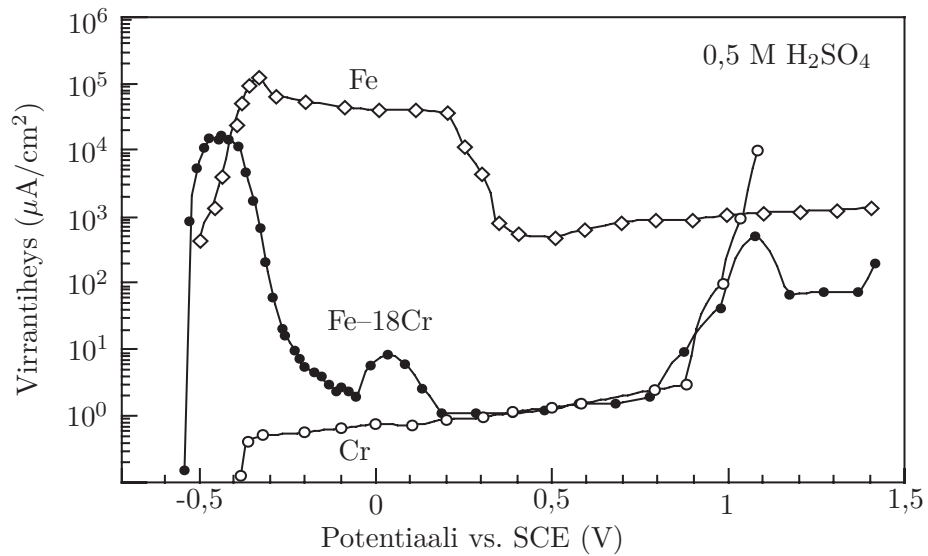
Lämpökäsittelyjen tuloksena seosmetalleihin voi syntyä sekundäärisiä faaseja tai yhdisteitä. Näitä ovat muun muassa kappaleessa 2.2.4 mainitut metallikarbidiitit ja tietyistä metalliatomeista koostuvat metalliyhdisteet hilassa. Sekundääristen metallifaasien, kuten σ -, χ - ja Laves-faasien erkautuminen voi olla haitallista ruostumattomissa teräksissä, sillä ne sitovat korroosionkesto-ominaisuuksia parantavia seosaineita. Lisäksi faasit voivat sellaisenaan aiheuttaa materiaalin haurastumista. σ -faasi ilmenee korkean Cr-pitoisuuden teräslajeilla ja sitoo pääasiassa kromia ja rautaa, mutta mahdollisesti myös molybdeeniä. χ -faasi ilmenee $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ -tyyppisinä yhdisteinä lähinnä molybdeeniä sisältävissä teräksissä. Se sitoo siis kromia ja molybdeeniä merkittävässä määrin, mikä voi aiheuttaa korroosionkeston heikkenemistä. Tiedetyt seosaineet, kuten Nb, Ti ja Mo suosivat Laves-faasin syntyä ja Nb:n ja Si:n läsnäolo voi aiheuttaa $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})_2(\text{Nb}, \text{Si})$ -tyyppisten yhdisteiden syntyä. Ferriittisissä ja duplex-tyyppisissä ruostumattomissa teräksissä ilmenee näiden faasien aiheuttaman haurastumisen lisäksi niin sanottua 475 °C:n haurastumista Cr-rikkaan ferriittisen (α' -)faasin muodostumisen vuoksi. [25, ss. 126–128, 135–136; 26]

Vaikka Cr edesauttaa sekundääristen faasien syntymisessä, sen vaikutus korkean lämpötilan korroosio-ominaisuuksien parantamisessa on merkittävä. Korkeissa lämpötiloissa passiivikalvo on altis rikkoutumiselle kalvon sisäisten jännitysten vuoksi. Korkeammalla Cr-pitoisuudella saavutetaan huomattavasti suojaavampi passiivikalvo. Myös Al ja Si lisäävät korkean lämpötilan korroosionkestoa. [24] Ferriittisillä teräksillä on korkeampi lämmönjohtavuus ja matalampi lämpölaajenemiskerroin kuin austeniittisillä [27], joten niillä on tiettyjä etuja austeniittisiin teräksiin nähden korkean lämpötilan sovelluksissa.

3.3 Passiivisuus

Pinnan passiivisuus tarkoittaa sitä, että pinnan reaktiivisuus hapetus- ja pelkistysreaktioiden suhteen on erittäin pieni. Sähkökemiallisissa mittauksissa passiivisuus havaitaan hyvin matalana pinnan läpi kulkevan virrantiheyden arvona, kun passiivoituvaan metalliin kytketään tietty sähköinen potentiaali. Virrantiheyden väheneminen tarkoittaa sitä, että pinnan hapetus- ja pelkistysreaktioissa tapahtuva elektroninsiirto vähenee, mikä merkitsee myös reaktioiden vähenemistä ja siten pinnan passivoitumista. Eri metallit passivoituvat eri tavalla. Kaikista jaloimmat metallit ovat jo luonnostaan passiivisia, eivätkä ne siten tarvitse passiivikalvoa hapetus- ja pelkistysreaktioiden estämiseksi. Toisaalta esimerkiksi rauta ja kromi reagoivat voimakkaasti hapen kanssa, mutta niiden pinnalle muodostuu ajan myötä suojaava passiivikalvo. [22, ss. 209–215] Eri metallien passivoitumiskäyttäytymisiä metalliin

kytketyn potentiaalin funktiona on esitetty kuvassa 3.4.



Kuva 3.4: Havainnollistava kuvaaja eri metallien passiivisuudesta. Rauta liukenee voimakkaasti laajalla potentiaalialueella, mutta kromilla seostettuna se on hyvin passiivinen ja pinnan läpi kulkeva virrantiheys on pieni. Potentiaalin arvot on ilmoitettu suhteessa kalomelielektrodin potentiaaliin (SCE). Mukailtu lähteestä [22, s. 238]

Passiivikalvon suojaavat ominaisuudet johtuvat siitä, että se hidastaa metallin ja ympäristön välisiä reaktioita estäen ne lähes täysin. Jo yksi adsorptiokerros hapetta saa aikaan passiivisen kerroksen esiasteen, mikä ilmenee kerroksen kasvun hidastumisena ja mahdollisesti reaktiokinetiikan muuttumisena. Adsorptiokerroksen syntyä seuraa passiivikalvon kolmiulotteinen kasvu, jonka mekanismi riippuu reaktioolosuhteista kuten kappaleessa 2.2.2 on kerrottu. [22, ss. 215–218]

Fe-pinta voidaan passivoida sähkökemiallisesti tai seostamalla materiaalia passiivoitumista edistävillä seosaineilla. Ruostumattomissa teräksissä metallien sähkökemiallisia ominaisuuksia on hyödynnetty siten, että heikommin passiivoituvaan rautaan on seostettu voimakkaammin passiivoituvaa kromia. Kromin lisääminen rautaan luo seokseen sellaiset sähkökemialliset ominaisuudet, että paljas metallipinta passivoituu spontaanisti, joten pinnan kuluminen ei tuhoa materiaalin korroosionkestoa. Kriittinen kromin osuus seoksessa on noin 13 at-% (noin 12 m-%) pinnan passivoimiseksi. [22, ss. 237–238]

3.3.1 Passiivisuutta kuvaavat mallit

Fe–Cr-seokset ovat tärkeitä binäärisiä metalliseoksia, joiden passiivoitumista on pyritty selittämään useilla eri malleilla. Kriteerinä mallien toimivuudelle on ollut se, kuinka hyvin ne pystyvät selittämään Cr:n kriittisen konsentraation passiivoitumisen

kannalta. Kalvon passiivisuudelle on esitetty selityksiä elektronikonfiguraatioteorialla, oksidikalvon efekteillä, perkolaatioteorialla ja graafiteorian mallilla.

Elektronikonfiguraatioteoriassa ajatuksena on se, että passivoituvassa seoksessa olevien metalliatomien vajaat d-orbitaalit täyttyvät hapen kemisorption yhteydessä. Fe–Cr-seoksen tapauksessa Cr on passivoitumiseen myötävaikuttava alkuaine, joten sen d-orbitaalien täyttyminen määrää passivoitumisen tehokkuuden. Mallissa oletetaan pinta-atomin luovuttavan yhden elektronin adsorboituvalle hapelle, mikä vuoksi d-vyöllä on ylimääräinen aukko. Mallissa on otettava huomioon myös vapaan atomin ja metallihilan atomin väliset erot niiden elektronirakenteessa. Metallihilan Fe-atomi pystyy luovuttamaan atomia kohden keskimäärin 1,8 elektronia ympäröiville atomeille. Yhden elektronin Fe-atomi luovuttaa O-atomille, jolloin jokaista Fe-atomia kohden Cr-atomien vastaanottamaksi osuudeksi jää 0,8 elektronia. Metallihilassa Cr-atomilla on 4 elektronivakanssia d-orbitaalilla, kun yksi elektroni on luovutettu hapelle. Yhtä Cr-atomia kohden vaaditaan siis viisi Fe-atomia, jotta d-vyö täyttyy. Tämä vastaa 16,7 %:n Cr-atomien osuutta hilassa, mikä on melko lähellä kromin kriittistä konsentraatiota passivoitumiselle. [22, ss. 238–241]

Toinen selitys Fe–Cr-seoksen passiivisuudelle on passiivikalvon ominaisuuksien vaikutus. Kun kromin ainemäärää kasvatetaan seoksessa noin 10...13 %:iin, oksidikalvon Cr^{3+} -kationien määrän on havaittu kasvavan merkittävästi sisäfaasin Cr-osuutta suuremmaksi. Kromin segregatio raudan pinnalle kasvaa merkittävästi 10 % kromia sisältävissä seoksissa, mikä johtaa myös kromin suureen pitoisuuteen passiivikalvossa [28]. Korkean Cr-pitoisuuden passiivikalvojen on havaittu olevan huomattavasti matalan Cr-pitoisuuden kalvoja amorfisempia, mikä voi selittää passiivisuutta. Amorfisesta rakenteesta puuttuvat raerajat ja defektit, jotka edesauttaisivat ionien kulkeutumista kalvossa ja tätä kautta korroosiota. [22, ss. 235–237, 241–242]

Perkolaatiomallissa oletetaan Cr- ja O-atomien muodostavan yhtenäisen verkon, jossa O-atomit toimivat Cr-atomien välisenä siltana. Tätä varten Cr-atomien on sijaittava riittävän lähellä toisiaan. Kun O yhdistää kahta Cr-atomia, jotka ovat toisiinsa nähden kolmanneksi lähimmillä pintapaikoilla metallihilassa, kriittinen Cr-pitoisuus on 9,5 %. Jos O-atomien oletetaan toimivan siltana kahden Cr:n välillä, joilla on toiseksi lyhin atomien välinen etäisyys hilassa, kriittinen pitoisuus on 17,5 % [29]. Kolmanneksi lähimpien atomien etäisyys Fe–Cr-seoksen BCC-hilassa on samaa luokkaa kuin O^{2-} -ionin halkaisija, joten oksidisaarekke syntyy kun Cr-pitoisuus seoksessa on noin 9,5 %, mikäli atomit ovat valmiiksi järjestyneet. Kun Cr-pitoisuus kasvaa edelleen kriittisestä pitoisuudesta, yksittäiset saarekkeet pääsevät yhdistymään helpommin ja atomien muodostama verkko pääsee kasvamaan koko pinnalle. [22, 242–243]

Viime aikoina kehitetty graafiteoriomalli on pystynyt selittämään Fe–Cr-seoksen

lisäksi myös monien muiden binääristen ja joidenkin terniäärysten seosten passiivisuuksien kriittisiä pitoisuuksia. Teoriassa oletetaan passivoivan alkuaineen muodostavan yhtenäisen M–O–M verkon, missä M on metalliatomi ja O happiatomi. Pitoisuudet, jolla muut seosaineet sitoutuvat happeen siten, että verkosto katkeaa, määräävät kriittisen passiivisen komponentin pitoisuuden. Mallissa on otettava huomioon, että passivoivan komponentin pitoisuus oksidikerroksessa voi olla eri kuin komponentin pitoisuus metallifaasissa. Tarkkaa mekanismia sille, miksi verkkomainen rakenne suojaa hyvin oksidoitumiselta ei tiedetä. Eräs mahdollisuus on verkon stabiilisuus verrattuna muihin mahdollisiin yhdisteisiin. Toinen mahdollisuus on verkon ominaisuus rajoittaa diffuusiota oksidikerroksen läpi. [22, ss. 243–248]

3.4 Seosaineiden vaikutus ruostumattomassa teräksessä

Useilla seosaineilla on hyödyllisiä vaikutuksia ruostumattoman teräksen korroosionkeston tai mekaanisiin ominaisuuksiin. Korroosionkeston kannalta tärkeää on oksidikalvon korkea kromin tai muiden passivoivien aineiden pitoisuus. Passivoituminen ei kuitenkaan aina välttämättä ole suoraan verrannollinen passivoivien aineiden pitoisuuteen oksidikalvossa, vaan eri seosaineista aiheutuvat mekanismit korroosiossa voivat vaikuttaa passiivisuuteen eri tavoin [30].

3.4.1 Nikkelin vaikutus

Useimpien austeniittisten ruostumattomien terästen kiderakenne aiheutuu pääasiassa nikkelin läsnäolosta metalliseoksessa. Austeniittisen rakenteen aikaansaaminen onkin pääsyy sille, miksi ruostumattomia teräksiä seostetaan nikkelillä. Nikkeli vaikuttaa kuitenkin myös ruostumattoman teräksen korroosionkeston. [4, s. 6]

Nikkelin on havaittu rikastuvan pinnalle syntyvän oksidikerroksen alle ruostumattomissa teräksissä. Nikkelin oksidoituminen on merkittävästi vähäisempää kuin raudan ja kromin, koska se on jalompi metalli [31]. Tämän vuoksi Fe- ja Cr-atomit kulkeutuvat passiivikalvon läpi reagoimaan hapen kanssa nikkelin pysyessä käytännössä paikallaan metallisessa olomuodossa. Tämä johtaa raudan ja kromin köyhtymiseen oksidikalvon alla, mikä havaitaan käytännössä Ni-rikkaana alueena. Ni-rikkaan kerroksen on esitetty vaikuttavan muiden seosaineiden diffuusion ja aktiivisuuteen oksidi-metalli-rajapinnan läheisyydessä. [32] Nikkelillä voi olla myös vaikutusta austeniittisten teräslajien passiivikalvojen ferriittisiä parempaan yhtenäisyyteen, joka parantaa korroosionkestoa. [33]

Nikkelin on havaittu muodostavan myös liukenemista hidastavia yhdisteitä molybdeenin kanssa. Tällainen faasi sijaitsee oksidikerroksen alla, sillä sekä nikkelin että molybdeenin oksidit ovat vähemmän stabiileja kuin kromin tai raudan. Sen sijaan metallin sisäiset Ni–Mo-sidokset ovat hyvin voimakkaita suhteessa muiden

seosaineiden vastaaviin. Mo siis vahvistaa nikkelin vaikutusta oksidin alapuolisissa kerroksissa ja parantaa tällä tavalla pinnan korroosio-ominaisuuksia, sillä Ni-Mo-faasi hidastaa metallien liukenemistä ja vähentää niiden aktiivisuutta samalla tavoin kuin Ni-rikas kerros molybdeenittömässä austeniittisessä ruostumattomassa teräksessä. [34] Molybdeenillä on myös muita, nikkelistä riippumattomia vaikutuksia pinnan oksidoitumiseen.

3.4.2 Molybdeenin vaikutus

Molybdeeni suojaa terästä tasaiselta korroosiolta ja pistekorroosiolta. Erityisesti pistekorroosiota aiheuttavien Cl^- -ionien läsnä ollessa Mo:n vaikutus on havaittu merkittäväksi, ja sen vaikutusta ruostumattoman teräksen seosaineena on tutkittu paljon [20, 31, 35–40]. Molybdeenin merkitystä pistekorroosion ehkäisyssä kuvaa PRE-kerroin (Pitting Resistance Equivalent):

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N}, \quad (3.3)$$

missä kunkin alkuaineen suhteellinen osuus otetaan huomioon massaprosenteissa. Joskus typen kertoimena käytetään luvun 16 sijaan lukua 30. PRE-luvulla on havaittu olevan vahva yhteys pistekorroosion käynnistymisen estämiseen. [4, ss. 12–13] On ehdotettu useita mekanismeja, joiden kautta Mo-seostettujen terästen suojaavat korroosionkesto-ominaisuudet mahdollisesti syntyvät.

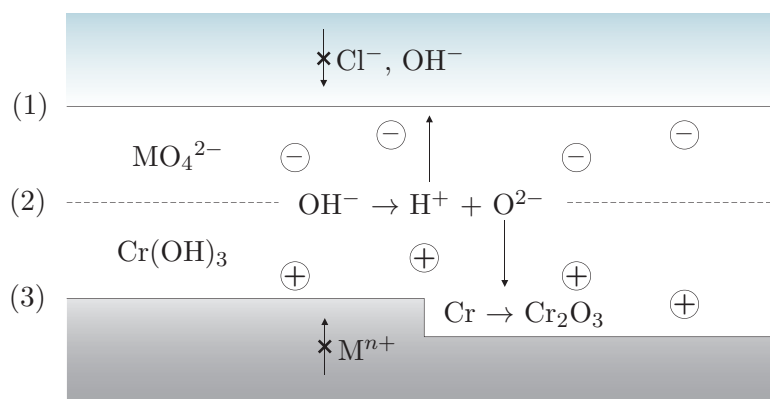
Sähkökemiallisesti polarisoidussa passiivikalvossa havaitaan usein Mo^{6+} :n rikastumista ulommassa kerroksessa ja Mo^{4+} -rikkaampi sisempi kerros. Joissakin tutkimuksissa uloimman kerroksen on katsottu kuitenkin koostuvan suoloista, eikä sitä ole pidetty osana varsinaista passiivikalvoa. Molybdeeni havaitaan passiivikalvossa heksavalenttina usein yhdisteissä MoO_3 ja MoO_4^{2-} (molybdaatti-ioni) ja tetravalenttina puolestaan yhdisteissä MoO_2 ja $\text{MoO}(\text{OH})_2$ (molybdeenin oksi-hydroksidi). Usemmalla kuin yhdellä näistä yhdisteistä voi olla korroosionkesto parantavia vaikutuksia. [34]

Sähkökemiallisissa kokeissa on havaittu molybdeenin liukenevan kromia helpommin. Toisin sanoen se on passiivinen kapeammalla potentiaalialueella. [34] Tietyissä ruostumattomissa teräksissä pinnalle muodostuva raudan ja kromin oksideista koostuva passiivikalvo voi kuitenkin estää molybdeenin liukenemisen sen aktiivisella potentiaalialueella. Oksidikerroksen sisemmät molybdeenin oksidit, pääasiassa MoO_2 , puolestaan estävät sisäfaasin atomien diffuusiota passiivikalvon sisemmissä kerroksissa. Seosaineet auttavat siis toistensa passivoitumista, minkä tuloksena korroosionkesto paranee merkittävästi. Sähkökemiallisessa polarisaatiokäyrässä tämä havaitaan merkittävänä virrantiheyden pienenemisenä korkean Cr-pitoisuuden Mo-seostetussa teräksessä. [31] Mo voi myös tehostaa seosaineiden selektiivistä liu-

kenemista materiaalista, mikä havaitaan korkeampana virrantiheytenä kuvan 3.4 kaltaisissa passivaatiokäyrissä. Molybdeenin ja kromin suhteelliset seososuudet on valittava materiaalia suunniteltaessa tarkasti, jotta molempien hyödylliset ominaisuudet saadaan mahdollisimman tehokkaasti käyttöön. [20]

Pistekorroosiotutkimuksissa Mo-seostetussa teräksessä on havaittu aktiivisten pintapaikkojen peittyminen MoO_4^{2-} -suoloilla tai $\text{MoO}(\text{OH})_2$ -yhdisteillä. Tästä johdun passiivikalvo on tasaisempi ja paremmin suojattu pistekorroosiolta. [41] On myös ehdotettu, että metalliseoksen Mo muodostaa liulessaan MoO_4^{2-} -ioneja, jotka voivat ehkäistä pistekorroosiota aktiivisilla pintapaikoilla. Molybdaatti-ionien Cl^- -ioneja syrjäyttävää vaikutusta voidaan selittää niiden korkeammalla affiniteetillä ympäröivään happeen, negatiivisten varausten repulsiivisella vuorovaikutuksella ja kompleksi-ionien muodostuksella pistekorroosiopaikoilla. Kompleksi-ionit sitovat jo liuenneita positiivisen varauksen metallikationeja, jolloin metallihydroksidien muodostus on vähäisempää. Tällöin H^+ -ioneja muodostuu vähemmän ja negatiivisesti varautuneiden Cl^- -ionien diffuusio pistekorroosiopaikoille on vähäisempää. Kompleksi-ionit voivat sitoa toisaalta myös Cl^- -ioneja tai H^+ -ioneja, mikä nostaa liuoksen paikallista pH:ta luoden vähemmän suotuisan ympäristön pistekorroosiolle. [42, 43]

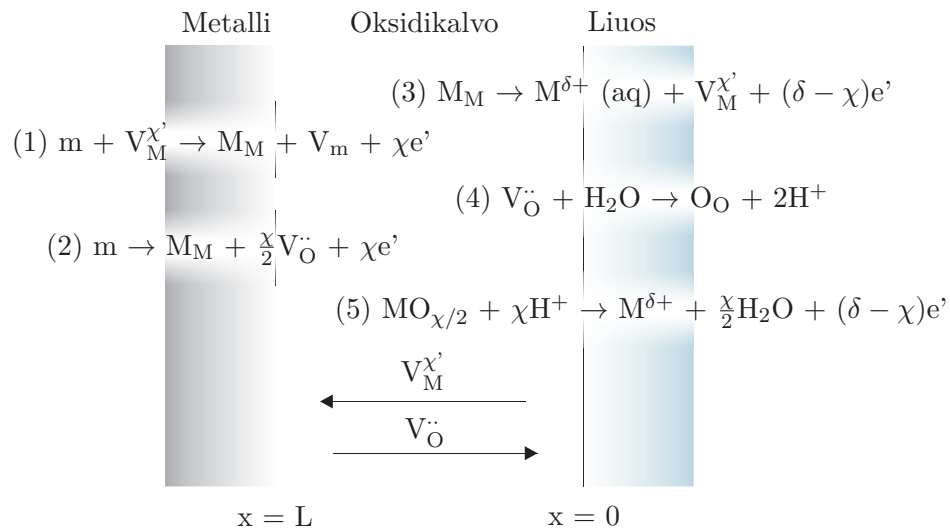
On esitetty myös, että MoO_4^{2-} ennaltaehkäisee pistekorroosiota niin sanotun bipolaarisen mallin mukaisesti (bipolar model). Periaate mallista on esitetty kuvassa 3.5. Kyseisessä mallissa passiivikalvon oletetaan koostuvan ulommasta kationiselektiivisestä kerroksesta ja sisemmästä anioniselektiivisestä kerroksesta. MoO_4^{2-} esiintyy ulommassa kerroksessa ja ehkäisee negatiivisesti varautuneiden ionien kuten Cl^- :n ja OH^- :n kulkeutumista sisään päin, ja toisaalta edesauttaa H^+ -ionien liikettä materiaalista ulospäin. Tällä tavoin kalvon sisältämät OH^- -ionit deprotonoituu-



Kuva 3.5: Passiivikalvon bipolaarinen malli. Kuvassa rajapinta (1) kuvaa liuosfaasin ja oksidikalvon rajapintaa, (2) kuvaa kationi- ja anioniselektiivisten kerrosten välistä rajapintaa ja (3) kuvaa oksidikalvon ja metallifaasin rajapintaa. Kuvassa M:llä merkitään metallista alkuainetta. Mukailtu lähteestä [38]

vat ja mahdollistavat kalvon kasvun synnyttämällä O^{2-} -ioneja, jotka kulkeutuvat sisempään kerrokseen. Tämän tuloksena sisemmässä kerroksessa tehostuu amorfisen Cr_2O_3 -rikkaan oksidin kasvu. Tämä oksidi toimii anioniselektiivisenä kerroksena, toisin sanoen diffuusiovallina metallikationeille. Molybdeenillä seostettujen terästen passiivikalvojen on havaittu olevan amorfisempia kuin Mo-vapaiden terästen, mikä edesauttaa passiivisuutta myös. [38]

Molybdeenin vaikutusta on selitetty myös passiivikalvon kasvua ja rikkoutumista kuvaavalla pistedefektimallilla. Kuvassa 3.6 on esitetty pistedefektimallin mukaiset mahdolliset reaktiot eri rajapinnoilla. Mallissa rajapinnoilla tapahtuvat reaktiot selitetään metalli- ja happivakanssien avulla. Vakanssi syntyy toisella rajapinnalla, kulkeutuu toiselle rajapinnalle ja suotuisissa olosuhteissa täyttyy metalli- tai happiatomilla. Pistekorroosion synty selitetään mallissa siten, että metallivakanssien täyttyminen (kuvan 3.6 reaktio (1)) on metalli-oksidi-rajapinnalla hitaampaa kuin kyseisten vakanssien diffuusio rajapinnalle, mikä johtaa vakanssien kondensoitumiseen. Vakanssien kondensoitumisen vuoksi rajapinnalle muodostuu onkalo, jonka kasvaessa kalvo voi repeytyä. Cr_2O_3 -kalvossa kationivakanssit vastaavat kolmen alkeisvarauksen suuruista vajetta positiivisessa varauksessa. Tämän vuoksi yksi Mo^{6+} -ioni voi sitoa kaksi kationivakanssia. Vakanssin määrällisen sitomisen lisäksi Mo^{6+} -ioneilla on voimakas sähköinen vuorovaikutus kationivakanssien kanssa, mikä vuoksi vakanssien sitominen on tehokasta. Näiden seikkojen vuoksi kationiva-



Kuva 3.6: Periaatekuva pistedefektimallista. Reaktioyhtälöissä (1) ja (2) on kuvattu mahdolliset reaktiot metallin ja oksidin rajapinnalla ja reaktioyhtälöissä (3)...(5) mahdolliset reaktiot oksidin ja liuoksen rajapinnalla. Kuvassa m tarkoittaa metalliatomia, M_M metallikationia kationipaikalla, O_O happi-ionia anionipaikalla, $V_M^{X'}$ kationivakanssia, V_O anionivakanssia ja V_m vakanssia metallihilassa. Mukailtu lähteestä [19]

kanssit eivät pääse yhtä helposti kondensoitumaan onkaloksi, joten pistekorrosio rajoittuu merkittävästi. [19]

Täysin luotettavaa selitystä molybdeenin korroosionkesto-ominaisuuksia parantavalle vaikutukselle ei ole. Edellä esitetyt mallit selittävät kuitenkin vaikutuksia eri näkökulmista. Molybdeenin vaikutus ruostumattoman teräksen seosaineena onkin yhä jatkuvan tutkimuksen aihe. [22, ss. 293–294]

3.4.3 Niobiumin ja titaanin vaikutus

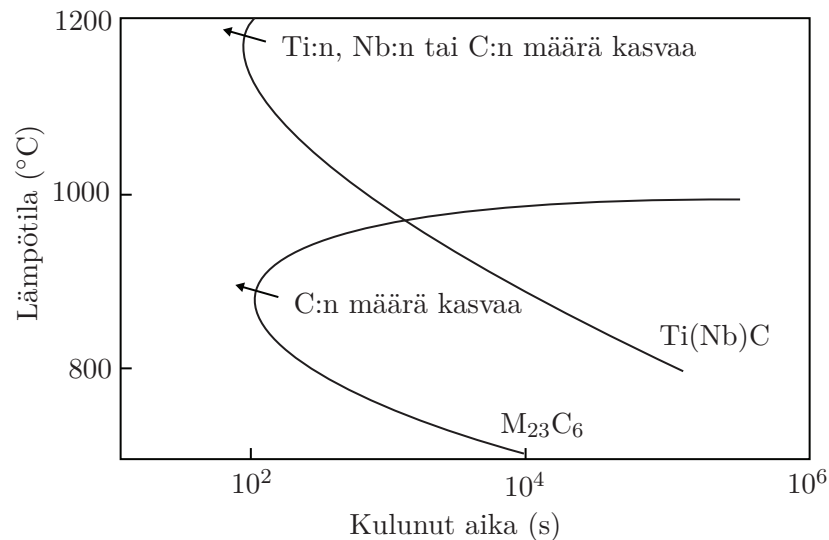
Kappaleessa 2.2.4 esitetty raerajakorroosio on merkittävä haittapuoli monikiteisissä materiaaleissa. Tämän vuoksi liika hiili voi ruostumattomissa teräksissä olla haitaksi, vaikka sitä käytetäänkin oleellisena seoskomponenttina martensiittisissä ja usein myös austeniittisissä teräksissä. Kromikarbidien muodostuminen on teräksessä erityisen edullista, kun se altistuu pitkäksi aikaa korkeille lämpötiloille (kappale 2.2.4). Teräokset, joissa on korkea hiilipitoisuus, valmistetaan lämmittämällä teräs ensin yli 1000 °C:n lämpötilaan ja jäädyttämällä se sitten nopeasti vedessä. [23] Aina nopea jäähdytys ei ole kuitenkaan mahdollista. Esimerkiksi polttomoottoreissa ja niiden pakokaasukierroissa olevat teräokset asettuvat siis helposti alttiiksi karbidien muodostumiselle.

Raerajakorroosiolle herkistymistä voidaan ehkäistä sopivilla seosaineilla, kuten niobiumilla ja titaanilla. Nämä seosaineet sitovat hiiltä ja tyypeä voimakkaammin kuin kromi, joten riittävällä seostuksella kromin karbidien sijaan lämpökäsittelyssä muodostuu niobiumin tai titaanin karbideja. Ruostumattomassa teräksessä hiiltä sitovia alkuaineita kutsutaan stabiloiviksi aineiksi. On havaittu, että ferriittisen teräksen stabilointiin riittävä määrä titaania ja niobiumia saadaan seuraavasti:

$$\%Ti + 4/7 \times \%Nb \geq 0,15 + 4 \times (\%C + \%N), \quad (3.4)$$

missä prosenttiosuus kuvaa aineen seosaineosuutta kyseisessä teräksessä massaprosentteina. [44] Kuvassa 3.7 on hahmoteltu lämpötilan ja stabiloivien seosaineiden välistä riippuvuutta karbidien muodostumiselle austeniittisessä ruostumattomassa teräksessä. Kuvasta voidaan havaita, että titaanin ja niobiumin karbidien lisäksi myös muita karbideja voi muodostua, mutta pitkissä lämpökäsittelyissä stabiloivat aineet sitovat hiilet muista karbideista ajan kuluessa. Esimerkiksi kromin nopeampi sitoutuminen hiileen johtuu sen tehokkaammasta diffuusiosta raerajoille ja muihin defekteihin, joissa karbidien ydintyminen tapahtuu. [5, ss. 258–260]

Sekä niobium että titaani stabiloivat ferriittistä rakennetta ja niitä käytetään stabiloinnin lisäksi ruostumattoman teräksen mekaanisten ominaisuuksien parantamiseen [4, s. 6]. Ylimääräisellä niobiumilla metallifaasisissa on myös pintaa passivoiva vaikutus [45]. Fe–25Cr–Nb-seoksen passiivikalvossa on havaittu kaksi faasia, jois-



Kuva 3.7: Lämpötila- ja aikariippuvuus karbidien muodostumiselle austeniittisessa rakenteessa. Mukailtu lähteestä [5, s. 258]

ta toisessa Cr on merkittävästi rikastunut ja toisessa Nb. Molempien faasien on esitetty myötävaikuttavan passiivisuuteen [30]. Kun niobiumilla seostettua ruostumatonta terästä seostetaan edelleen titaanilla ja molybdeenillä, niobiumia sitoutuu materiaalin ikäytyessä enemmän Laves-faasiin kuin karbideihin. Tällöin ikäytyminen on hitaampaa, jolloin mekaaniset ominaisuudet säilyvät hyvinä pidempään. [46] Myös titaanilla on passiivikalvoa vahvistava vaikutus, sillä se sitoutuu voimakkaasti myös rikkiatomeihin estäen mahdollisten pistekorroosiota edistävien mangaanisulfidien syntyä [44].

3.4.4 Muiden seosaineiden vaikutus

Alumiini ja pii auttavat luomaan ruostumattoman teräksen pinnalle erittäin suojaavan passiivikalvon [4, ss. 6–7]. Alumiini muodostaa hapen läsnä ollessa varsinkin korkeissa lämpötiloissa (> 1000 °C) tiiviin α -Al₂O₃ rakenteen, jossa on poikkeuksellisen vähän defektejä. Tällaisessa rakenteessa diffuusio on erittäin rajoitettua, joten oksidin kasvu on hidasta ja passiivikalvo on erittäin suojaava. Matalammissa lämpötiloissa muodostuu metastabiileja alumiinin oksideja, jotka eivät ole yhtä suojaavia. α -Al₂O₃ on rakenteeltaan samanlainen kuin Cr₂O₃ ja Fe₂O₃, joten näiden oksidien läsnäolo stabiloi kyseistä rakennetta. Alumiinioksidista voi muodostua tasainen ja suojaava kerros, kun Cr-pitoisuus Fe–Cr–Al systeemissä on noin 20 % ja Al-pitoisuus noin 2 %. [17; 21, ss. 219–227, 336–339] Puhtaalle Al-pinnalle ilmakehässä syntyvä passiivikalvo on rakenteeltaan amorfinen, mutta nesteessä syntyvä kiteinen [22, s. 235]. Korkean lämpötilan korroosionkeston parantamiseen voidaan käyttää myös harvinaisia maametalleja, jotka parantavat oksidikerroksen adheesio-ominaisuuksia.

[33]

SiO_2 on vähemmän stabiili oksidi kuin Al_2O_3 , mutta stabiilimpi kuin Cr_2O_3 . Se voi muodostua seoksessa erkaumina, tai mikäli Si-pitoisuus on tarpeeksi korkea, taiseisena kerroksena kromioksidin alle. SiO_2 on amorfista materiaalia ja sen vuoksi se toimii tehokkaasti diffuusiota rajoittavana kerroksena. Si:n on myös raportoitu tehostavan Cr:n selektiivistä oksidoitumista metalliseoksissa edesauttamalla Cr_2O_3 :n nukleaatiota. [21, ss. 347–349; 47]

Typpi ja hiili vahvistavat austeniittista rakennetta, sillä ne pystyvät liukenemaan hilaan asettumalla FCC-rakenteen välisijapaikkoihin, eli metalliatomien välisiin tiloihin. Hiiltä ja etenkin typpeä käytetäänkin tämän ominaisuuden vuoksi lujuuttamaan austeniittisia teräksiä. [3, 44] Typpi parantaa myös ruostumattoman teräksen pistekorrosio-ominaisuuksia. Tätä ominaisuutta ei ole pystytty selittämään tarkasti. Eräs selitys tälle ominaisuudelle on typen ja molybdeenin yhteisvaikutus passiivikalvossa. Typen on esitetty toimivan oksidin ja liuoksen rajapinnalla siten, että se puskuroi liuoksen paikallista pH:ta mobiilien NH_4^+ -ionien muodossa edesauttaen molybdaattiyhdisteiden syntyä ja pinnan uudelleenpassivoitumista korrosiopisteissä. Molybdaatti-ionit puolestaan auttavat passiivikalvon deprotonaatiossa, mikä edesauttaa NH_4^+ -ionien muodostumista. [37] Typen vaikutus on hyödyllinen myös korkean lämpötilan hapettumisessa, sillä sen ja kromin yhteissegregaatio edesauttaa suojaavan Cr_2O_3 -kerroksen syntyä [48].

Mangaani lisää typen liukoisuutta ruostumattomassa teräksessä ja stabiloi austeniittista rakennetta. Tietyissä matalan Ni-pitoisuuden teräksissä austeniittinen rakenne saavutetaan seostamalla terästä mangaanilla ja typellä. [3] Noin 12. . . 15 % mangaania riittää stabiloimaan austeniittisen faasin huoneenlämmössä. Mangaania käytetään myös hapen poistoon teräksen valmistuksessa, sillä se reagoi sulatetun metallin sisäfaasiin liunneen hapen kanssa muodostaen oksideja, jotka voidaan erottaa metalliseoksesta. Myös mangaanisulfidien muodostuminen on energeettisesti edullista rikkiä sisältävissä ruostumattomissa teräksissä. [44]

4. TUTKIMUSMENETELMÄ – XPS

XPS, eli röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopia (alun perin ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) on yleisesti pintatieteen tutkimuksessa käytetty menetelmä, jolla pystytään tutkimaan näytteen pintakerrosten alkuainekoostumusta. Menetelmä perustuu valosähköiseen ilmiöön. XPS-menetelmässä tutkittavaa näytettä säteilytetään mahdollisimman monokromaattisella röntgensäteilyllä, jonka vaikutuksesta näytteestä irtoavat elektronit saavat tietyn kineettisen energian, joka puolestaan riippuu käytetyn säteilyn energiasta ja alkuaineen elektroneille spesifisistä sidosenergioista. Sidosenergioiden arvojen perusteella voidaan tunnistaa eri alkuaineet ja niiden kemialliset tilat. XPS-menetelmän pintaherkkyuden vuoksi se sopii hyvin nanometriä mittakaavan oksidikalvojen tutkimiseen esimerkiksi ruostumattomissa teräksissä [39, 41, 49–59].

Elektronispektroskooppisista menetelmistä on niiden laajan suosion vuoksi kirjoitettu useita kokoelmajulkaisuja ja kirjoja [8, 60–63]. Tämän kappaleen tarkoituksena onkin antaa lukijalle käsitys XPS-menetelmän tarjoamista mahdollisuuksista ja rajoituksista sen sijaan, että se kattaisi laajalti koko menetelmään liittyvän teorian.

4.1 Valosähköinen ilmiö

Valosähköisen ilmiön havaitsi ensimmäisenä Heinrich Hertz vuonna 1887 ja vuonna 1905 Albert Einstein loi ilmiölle teoreettisen selityksen. Einsteinin teoreettinen malli sai vahvistuksen vasta vuonna 1915, kun Robert A. Millikanin kokeet osoittivat elektronin pysäyttämiseen tarvittavan jarrutuspotentiaalin riippuvan lineaarisesti säteilyttävän valon taajuudesta. Einstein sai myöhemmin fysiikan Nobel-palkinnon työstään valosähköisen ilmiön parissa. [64; 65, ss. 5–6]

Valosähköisen ilmiön teorian taustalla on Max Planckin vuonna 1900 esittämä oletus valon energian ja taajuuden välisestä yhteydestä. Hän esitti kyseisen oletuksen johtaessaan yhtälön mustan kappaleen energiatiheyden riippuvuudelle valon aallonpituudesta. Planckin oletuksen mukaan yksittäisen sähkömagneettisen värähtelijän energia E_f voidaan kirjoittaa seuraavasti:

$$E_f = h\nu, \quad (4.1)$$

missä h on Planckin vakio ja ν kyseisen sähkömagneettisen säteilyn taajuus. Va-

losähköinen ilmiö perustuu juuri siihen, että sähkömagneettisen säteilyn ajatellaan koostuvan energiakvanteista, jotka elektroni voi absorboida. Vapaa elektroni voi siis saada siihen osuvan fotonin energiaa vastaavan kineettisen energian. [65, ss. 1–6]

Alun perin valosähköinen ilmiö havaittiin metalleilla, joiden johtavuusvyön elektronit saadaan irtoamaan kohtalaisen pienilläkin energioilla. Näiden elektronien energioille saadaan energian säilymisen periaatteen nojalla seuraava riippuvuus:

$$h\nu = E_{kin} + \phi_s, \quad (4.2)$$

missä E_{kin} on elektronin saama kineettinen nettoenergia. Pinnan työfunktio ϕ_s kuvaa lisäenergiaa, joka vaaditaan irrottamaan elektroni näytteen pinnasta. Käytännössä tämä tarkoittaa energiaa, joka on elektronin potentiaalienergioiden erotus materiaalin Fermi-energian tasolla (E_F) ja tyhjiössä (E_{vac}):

$$\phi_s = E_F - E_{vac}. \quad (4.3)$$

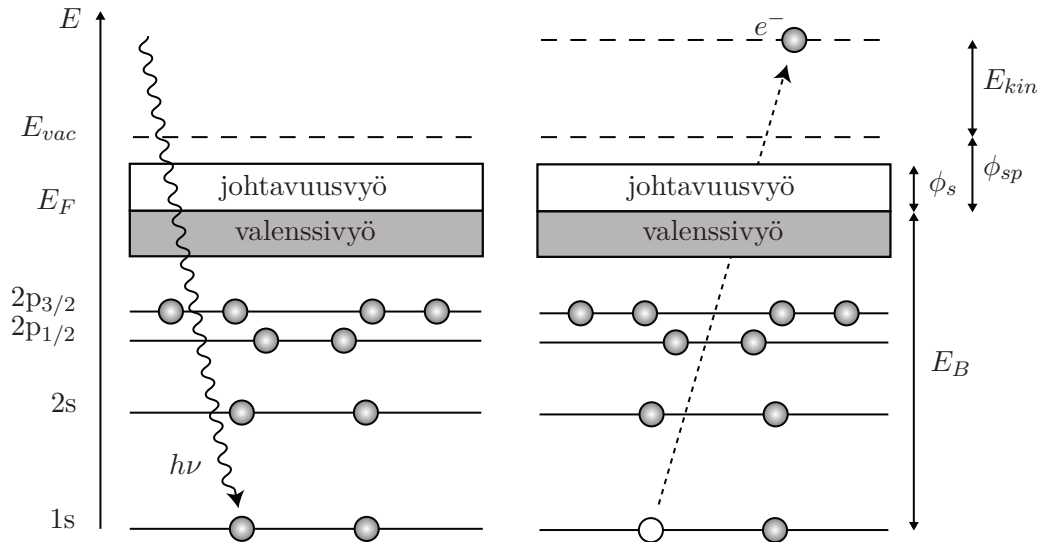
Työfunktioita ei tarvitse huomioida teoreettisessa vapaiden atomien tapauksessa. Se on kiinteän materiaalin pinnan elektronirakenteesta aiheutuva ilmiö. [8; 65, ss. 5–6; 66, ss. 36–37]

Yksittäisen atomin elektronien energiatilat ovat kvantittuneet atomin elektronikuorille ja niiden orbitaaleille. Tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että jokaisen elektronin tilaa vastaa tietty sidosenergia, E_B , joka tarvitaan elektronin virittämiseen materiaalin Fermi-energian, E_F , tasolle. Energian säilymislain periaatteen nojalla saadaan yhtälö:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_{sp}, \quad (4.4)$$

josta voidaan saada selville sidosenergiat mittaamalla näytteeltä irtoavien elektronien kineettisiä energioita, kun virittävän säteilyn energia $h\nu$ tunnetaan. Kaavan (4.2) työfunktio ϕ_s on todellisissa fotoelektronin emissioprosesseissa eri suuruinen, sillä käytännössä näyte on kontaktissa mittalaitteistoon, joka muuttaa elektronien kokemaa potentiaalia. Nyt todellinen spektrometrin työfunktio ϕ_{sp} on tuntematon, mutta mittaustulokset voidaan kalibroida siten, että mitatun energian nollassa vastaa energiaa E_F . Kun ϕ_{sp} :n arvo saadaan selvitettyä, mittaustulosten sidosenergia, E_B , saadaan ilmoitettua suhteessa Fermi-energiaan, E_F , ja tällöin ne ovat vertailukelpoisia suhteessa muilla laitteistoilla tehtyihin mittauksiin. [8, 67] Valosähköisen ilmiön periaate ja suhteelliset energiatasot on esitetty kuvassa 4.1.

Kaavan (4.4) mukainen tilanne on ideaalinen siinä mielessä, että siinä ei oteta huomioon elektronin emission aikana tapahtuvia vuorovaikutusilmiöitä. Mitatun sidosenergian oletetaan siis olevan suoraan atomin alkutilan ja lopputilan energioiden



Kuva 4.1: Kaaviokuva valosähköisestä ilmiöstä sisäkuorelta emittoituvan elektronin tapauksessa. 1s-kuoren elektroni absorboi virittävän fotonin ja irtoaa atomista.

välinen erotus. Tätä oletusta kutsutaan Koopmanin teoreemaksi, joka ei kuitenkaan kuvaa todellista tilannetta fotoemissioprosessissa relaksaatioilmiöiden vuoksi. Laskennallisesti relaksaation vaikutus voidaan ottaa huomioon korjaamalla Koopmanin teoreeman mukaista sidosenergiaa relaksaatioenergialla, jossa otetaan huomioon ulkokuorien elektronien aikaansaamat varjostuseffektit. Relaksaatioenergiat ovat tyyppillisesti luokkaa 10...30 eV. Käytännössä sidosenergian korjausta ei tarvitse XPS-mittauksissa laskea, sillä sidosenergioiden vertailuarvot ovat myös vastaavia mitaustuloksia, joissa relaksaatio on yhtä voimakasta. Varjostuseffektien merkitys on kuitenkin huomioitava tietyissä tapauksissa. Esimerkiksi metallihilassa myös atomin ulkopuoliset johtavuusvyön elektronit aiheuttavat varjostusta, joka on huomattavasti merkittävämpi kuin ionihilassa, jossa elektronit ovat vahvasti sitoutuneet atomeihin ja varjostus muodostuu vain osittaisesta polarisaatiosta ympäröivissä atomeissa. [8]

Ideaalisen fotoelektronispektrin muotoa voidaan esittää matemaattisesti Ferminkultaisen säännön avulla:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E) |\langle \psi_f | H' | \psi_i \rangle|^2, \quad (4.5)$$

missä W on transition $i \rightarrow f$ todennäköisyys tietyssä ajassa, $\rho(E)$ on f -tilojen energiatilatiheys, ψ_f ja ψ_i vastaavasti tilojen f ja i aaltofunktiot elektronille ja H' fotonin ja elektronin välistä vuorovaikutusta kuvaavasta Hamilton-operaattorista riippuva vuorovaikutusmatriisi. E on tässä tapauksessa elektronin saama kineettinen energia. Ferminkultainen sääntö selittää sen, että fotoelektronispektrien piikkien korkeudet määräytyvät paitsi lopputilan energian, myös säteilytettävän alkuaineen ja sen or-

bitaalien ominaisuuksien perusteella. Kaavan (4.5) avulla voidaan laskea fotonin ja elektronin välisiä vuorovaikutusaloja eri transitoille, jos vuorovaikutusmekanismit ja aaltofunktiot tunnetaan. [68, ss. 180–185] Mitatut spektrit saavat fotoelektronipiikkien lisäksi kuitenkin muitakin erityispiirteitä, joita on eritelty osiossa 4.4.

4.2 XPS:n toimintaperiaate

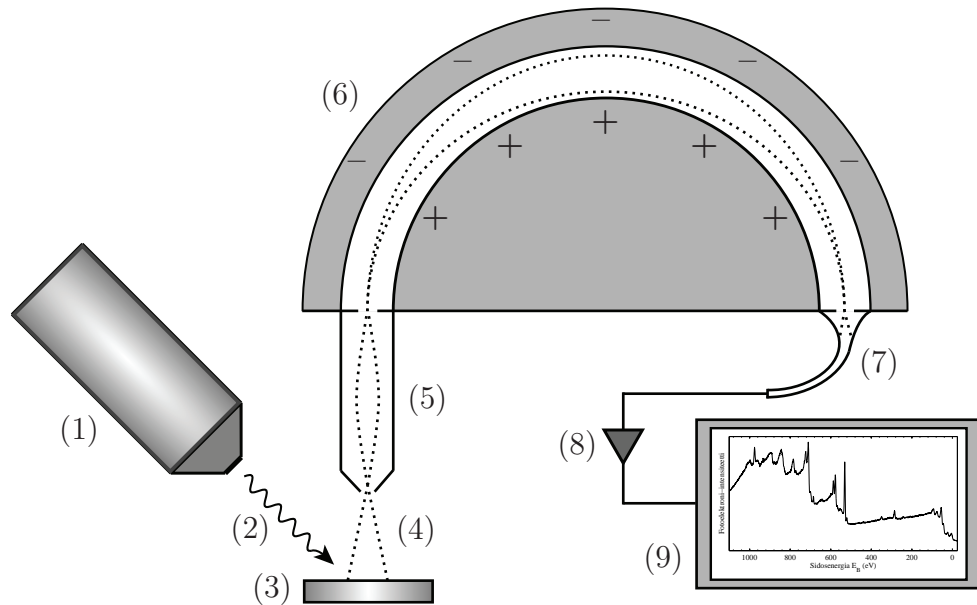
Röntgenviritteisen fotoelektronispektroskopian suosio perustuu siihen, että menetelmään liittyvä teoria tunnetaan hyvin, ja toisaalta XPS-laitteistot ovat kehittyneet niin paljon, että menetelmällä saadaan tarkkoja ja luotettavia mittaustuloksia. Ensimmäisen XPS-laitteiston rakensi Kai Siegbahn tutkimusryhmineen 1950-luvun puolivälissä. Siegbahn sai fysiikan Nobel-palkinnon vuonna 1981 työstään kyseisen menetelmän parissa. [64]

4.2.1 XPS-mittauksen peruseriaate

Näytteen sisältämien alkuaineiden tunnistaminen perustuu fotoelektronien vuon mittaamiseen laajalta sidosenergia-alueelta, usein 0...1000 eV tai 0...1100 eV. Tämän vuoksi käytetään suhteellisen korkeaenergistä säteilyä, röntgensäteilyä (kappale 4.2.3), tilojen virittämiseen. Fotonin vuorovaikuttaessa elektronin kanssa yksi kolmesta asiasta voi tapahtua: elektroni voi absorboida fotonin, fotoni voi menettää osan energiastaan elektronille (Compton-sironta) tai voi tapahtua parinmuodostus, jossa syntyy elektronin vastahiukkanen, positroni. Näistä kolmesta tapahtumasta fotonin absorptio eli valosähköinen ilmiö on ainoa merkittävä prosessi, kun fotonin energia on alle 10 keV. Fotoni voi myös kulkea elektronin ohi vuorovaikuttamatta sen kanssa ollenkaan. [8; 68, ss. 185–186]

Pinnalta tulevalla elektronivuolla on selvästi havaittava piikkimäinen intensiteetti pinnan atomien orbitaaleja vastaavilla sidosenergioilla kaavojen (4.4) ja (4.5) mukaisesti. Intensiteetin piikkimäisyys johtuu energiatilojen kvantittumisesta atomissa. Pienten pääkvanttilukujen elektronit saavat suhteessa suuremman sidosenergian kuin suurten kvanttilukujen. [8, 67] Röntgenviritteistä fotoelektronispektroskopiaa hyödyntävän mittauksen periaate on esitetty kuvassa 4.2. Mittaustuloksena saadaan XPS-spektri, jossa mitattujen elektronien vuon intensiteetti esitetään kineettisen energian tai sidosenergian funktiona.

Mitatuista XPS-spektreistä voidaan tehdä sekä kvalitatiivista että kvantitatiivista analyysiä pinnan alkuainejakaumasta. Kvalitatiivisella analyysillä tarkoitetaan sitä, että tunnistetaan spektrissä esiintyviä sidosenergioita vastaavat alkuaineet. Kvantitatiivisella analyysillä tarkoitetaan puolestaan sitä, että määritetään havaittujen alkuaineiden ja yhdisteiden ainemäärät mitatusta spektristä. Spektrien analysoinnista on kerrottu lisää kappaleessa 4.4.



Kuva 4.2: XPS-mittauksen peruseriaite. Röntgenlähteestä (1) tuotetaan röntgensäteilyä (2), joka kohdistetaan näytteelle (3). Näytteestä irtoaa fotoelektroneja (4), jotka kulkeutuvat fokuoivaan ja jarruttavaan linssisysteemiin (5) ja edelleen puolipalloanalysaattoriin (6), josta tietyllä energialla olevat elektronit kulkeutuvat ympäräntä pitkin elektronimonistimelle (7). Signaali vahvistetaan (8) ja mitataan saadun signaalin intensiteetti elektronien kineettisen energian funktiona (9). Sisempi puolipallo on positiivisessa (+) ja ulompi negatiivisessa (-) potentiaalissa suhteessa elektronin kineettiseen energiaan

XPS-mittauksen luonne asettaa suuret vaatimukset mittausolosuhteille. Tutkitavan näytteen on säilyttävä puhtaana mittauksen ajan, sillä jo atomikerroksen paksuus epäpuhtautta näytteellä tai mahdollisesti näytettä ympäröivä kaasu voi aiheuttaa mittauksen epäonnistumisen. Toisaalta mittauksen lähtökohtana on yksittäisten elektronien havaitseminen, jolloin niiden on päästävä kulkeutumaan vapaasti näytteeltä detektorille, jotta ne säilyttävät energiansa ja täten kuljettamansa informaation näytteestä. Näiden seikkojen vuoksi mittaukset on suoritettava mahdollisimman puhtaissa tyhjiöolosuhteissa. Yleensä XPS-mittauksessa näytteen on pysyttävä puhtaana pitkään, jopa useita tunteja kerrallaan, jolloin halutunlaiset olosuhteet vaativat 10^{-10} mbar suuruisen tyhjiön [69]. Tällä painealueella puhutaan ultratyhjiöstä [70, s. 20]. Näytteiden on siis oltava myös tyhjiöön soveltuvia, toisin sanoen mittaukset rajoittuvat perinteisillä laitteistoilla lähinnä kiinteisiin aineisiin. [60]

4.2.2 XPS pintatieteen tutkimusmenetelmänä

Pintatieteessä ollaan yleensä kiinnostuneita materiaalien uloimpien atomikerrosten ominaisuuksista ja koostumuksesta, ja tämän vuoksi tutkimusmenetelmien tulee olla hyvin pintasensitiivisiä. XPS tarjoaa hyvän lähestymistavan tätä vaatimusta silmäl-

lä pitäen, sillä syvyys, jolta elastisesti kulkeutuneista elektroneista saadaan tietoa, ulottuu maksimissaan vain muutamiin nanometreihin. Detektorille kulkeutuvia fotoelektroneja saadaan useimmissa laitteistoissa pinnan tasossa joidenkin millimetrin alueelta, joten tarkkuus tässä suhteessa ei ole atomitason luokkaa. Toisaalta on myös kehitetty XPS-laitteistoja, joissa on paranneltu tarkkuutta pinnan tasossa ja joissa pinnan alkuainejakaumaa saadaan kuvannettua mikrometrin tarkkuudella. [8, 60, 71]

Virittävä röntgensäteily pääsee tyypillisesti metallinäytteessä tunkeutumaan syvyydelle, joka on mikrometrin luokkaa. Virittyneet elektronit kuitenkin vuorovaikeuttavat voimakkaasti materiaalin kanssa, ja niiden keskimääräinen vapaamatka metalleissa voi olla jopa alle nanometrinen luokkaa. Elektroni törmää menettäen energiaansa kuljettuaan keskimäärin yhden epäelastisen vapaamatkan (Inelastic Mean Free Path, IMFP) pituuden. Tämä matka vastaa suunnilleen muutamien atomikerrosten paksuutta kiderakenteessa. [8, 72]

Havaittava signaali, tässä tapauksessa elektronivuo, vaimenee kulkiessaan kiinteässä aineessa. Elektronien vuon vaimeneminen johtuu niiden epäelastisista törmäyksistä materiaalissa. Kun signaalin kulkeutumista tarkastellaan yhdessä ulottuvuudessa, voidaan vaimenemiselle esittää seuraava riippuvuussuhde:

$$\frac{dI(x)}{I(x)} = -\frac{dx}{\lambda}, \quad (4.6)$$

missä $dI(x)$ kuvaa signaalin intensiteetistä vaimentunutta osuutta matkalla $x + dx$, $I(x)$ intensiteettiä kohdalla x , dx kuljettua matkaa materiaalissa ja λ materiaalille ominaista vaimenemisvakiota, jota kutsutaan vaimenemissyvyydeksi (Attenuation Length, AL). Kaava (4.6) on itse asiassa vaimenemissyvyyden λ määritelmä. λ siis kuvaa signaalin intensiteetin suhteellista muutoksen suuruutta infinitesimaalisen lyhyellä matkalla kiinteässä aineessa. Vaimenemismatkan ja epäelastisen vapaamatkan tulkittiin alun perin tarkoittavan samaa asiaa, kunnes havaittiin, että elastiset sironnat voivat vaikuttaa elektronin liikerataan, eivätkä kyseiset termit näin ollen tarkoita samaa asiaa, sillä vaimenemismatkassa otetaan huomioon liike vain yhdessä ulottuvuudessa. [8, 72, 73] Vapaamatka on todellisuudessa epäelastista vapaamatkaa noin 20...30 % pidempi. Ero on melko pieni siksi, että siroamisen vaikutus elektronin liikerataan ei ole suuri. [74]

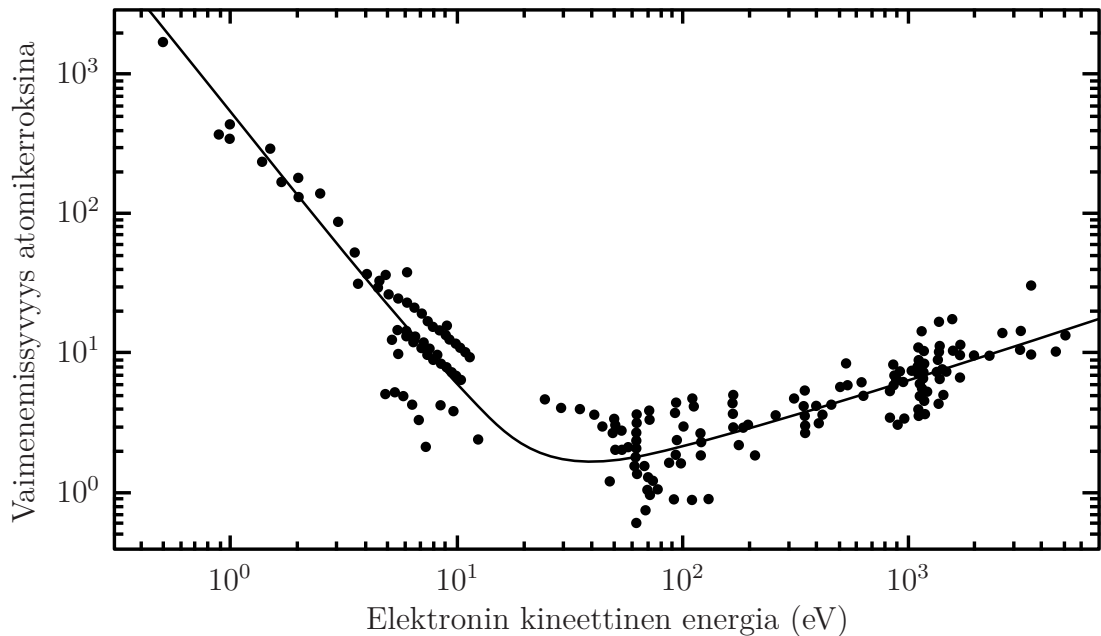
Kaava (4.6) voidaan johtaa integroimalla mielivaltaisen matkan $0 \dots z$ yli muotoon:

$$I(z) = I(0) e^{-z/(\lambda \cos \theta)}, \quad (4.7)$$

kun tutkitaan elektroneja, jotka kulkevat kulmassa θ suhteessa pinnan tason nor-

maaliin ja z kuvaa kohtisuoraa syvyyttä näytteen pinnasta. Kaava (4.7) tunnetaan yleisesti Beerin–Lambertin lakina. Kaavassa (4.6) määriteltiin vaimeneminen ideaaliseksi prosessiksi. Elastisten sirontaprosessien vaikutuksesta vaimeneminen voi kuitenkin olla eksponentiaalisesta poikkeavaa, minkä vuoksi on määritelty termi efektiivinen vaimenemismatka (Effective Attenuation Length, EAL), joka ottaa huomioon erilaiset sirontaprosessit väliaineissa. Usein näitä termejä käytetään kuitenkin samassa merkityksessä, sillä vaimenemisen oletetaan monissa tapauksissa olevan eksponentiaalista. Lisäksi efektiivinen vaimenemismatka voidaan määritellä tilanteesta riippuen eri tavoilla, ja määrittely riippuu efektiivisen vaimenemismatkan laskemiseen käytetyistä kokeellisista parametreista. [8, 72, 74]

Elektronien vapaamatkalle aineessa on määritetty niiden kineettisen energian funktiona kokeellisesti riippuvuussuhde, joka on nähtävissä universaalikäyrästä (kuva 4.3). Universaalikäyrästä voidaan arvioida elektronien vaimenemismatkoja XPS-menetelmässä. Kuvasta voidaan nähdä selvästi, että vaimenemissyvyys on korkeintaan noin 10 atomikerrosta, kun käytetään alle 1,5 keV:n virittävää säteilyä. Informaatioisyvyudeksi elektroniemissioprosessiin perustuvissa tutkimusmenetelmissä on määritelty se syvyys, jonka yläpuolelta 95 % vain elastisesti sironneiden elektronien mittausininformaatiosta saadaan [8]. Beerin–Lambertin lain avulla voidaan laskea, että informaatioisyvyys pinnalta kohtisuoraan tulevalle elektronivuolle vastaa matkaa 3λ , joka universaalikäyrän perusteella vastaa korkeintaan noin 30:n atomikerroksen



Kuva 4.3: Universaalikäyrä, mukailtu lähteestä [75]. Käyrä on kokeellisesti havaittu riippuvuussuhde vaimenemissyvyyden ja elektronin vapaamatkan välille kiinteässä materiaalissa. Kuvassa eri alkuaineille saatuja mittauspisteitä ja niihin sovitettu käyrä.

syvyyttä. XPS on siis hyvin pintaherkkä menetelmä. Röntgensäteilyn vaimeneminen voidaan jättää huomiotta elektronivuon signaalin vaimenemisesta tarkasteltaessa, sillä se ei merkittävästi vaimene informaatioisyvyyden matkalla ja toisaalta tätä syvemmältä detektoitavien elektronien vuo on hyvin pieni [8].

Epäelastinen vapaamatka ei merkittävästi vaihtele eri alkuaineista koostuvien materiaalien välillä, mutta esimerkiksi orgaanisisten ja epäorgaanisisten yhdisteiden välillä se voi olla hyvinkin erilainen. Epäelastisille vapaamatkoille elektronin kineettisen energian funktiona on määritetty empiirisiä kaavoja erilaisille materiaaleille [75]. Myöhemmin Tanuma et al. ovat kehittäneet epäelastiselle vapaamatkalle merkittävästi tarkemman yhtälön, joka ottaa huomioon myös tutkittavan materiaalin ominaisuudet [76]. Tätä yhtälöä kutsutaan TPP-2M -kaavaksi, ja sitä on käytetty myös tässä työssä tutkittavan materiaalin fotoelektronien epäelastisten vapaamatkojen laskemiseen. [72]

4.2.3 Röntgensäteily

Röntgensäteilyllä tarkoitetaan yleisesti sähkömagneettista säteilyä, jonka energia on välillä sadoista elektronivolteista jopa satoihin kiloelektronivoltteihin. Röntgensäteily syntyy elektronien vuorovaikutusten yhteydessä jarrutussäteilynä tai atomin viritystilojen relaksaation yhteydessä. Atomin ytimen relaksaation yhteydessä syntyvää säteilyä kutsutaan gammasäteilyksi, joka on röntgensäteilyä korkeaenergisempää säteilyä. Vastaavasti röntgensäteilyä matalampienergistä säteilyä kutsutaan ultraviolettisäteilyksi. Vertailun vuoksi mainittakoon, että näkyvän valon energia on alueella 1,6...3,2 eV. Röntgensäteily on siis hyvin korkeaenergistä säteilyä, joka täten ionisoi helposti atomeja. Tämän vuoksi röntgensäteily on suurilla altistusmäärillä vaarallista ihmiselle. [77, ss. 73–80]

Röntgensäteily synnytetään laboratorio-olosuhteissa kiihdyttämällä putkessa elektroneja korkealla, yli 10 kV:n jännitteellä siten, että ne törmäävät anodimateriaaliin ja pystyvät irrottamaan atomien sisäkuorten elektroneja. Näille tiloille syntyvät elektroniaukot korvautuvat ylempien tilojen elektroneilla, jotka relaksoituessaan emittoivat kyseisten energiatasojen erotusta vastaavia fotoneja. Tätä ilmiötä kutsutaan röntgenfluoresenssiksi. Röntgenfluoresenssissa syntyvää säteilyä kutsutaan karakteristiseksi säteilyksi, joka on ominaista kullekin anodimateriaalille. Energiaasteikolla tällainen säteily havaitaan selkeinä intensiteettiipiikkeinä. Lisäksi anodiin törmäävät elektronit hidastuvat niin nopeasti, että myös niiden kiihtyvyydestä aiheutuu röntgensäteilyn alueella olevaa sähkömagneettista säteilyä, jota kutsutaan jarrussäteilyksi (yleisesti käytetty saksankielinen termi: Bremsstrahlung). Fluoresenssin yhteydessä syntyvä karakteristinen säteily on kuitenkin jopa kertaluokkia intensiivisempää kuin jarrutussäteily. [8]

XPS-menetelmässä pyritään käyttämään mahdollisimman monokromaattista rönt-

gensäteilyä, jotta kutakin mitattua kineettistä energiaa todella vastaisi vain yksi intensiteettiipiikki mitatussa spektrissä. Yleisimpiä käytettyjä säteilylajeja ovat alumiinin ja magnesiumin $K\alpha$ -säteilyt, joiden pääpiikkien energiat, $h\nu$, ovat vastaavasti 1486,6 eV ja 1253,6 eV ja puoliarvonleveydet 0,85 eV ja 0,70 eV. Kyseisillä säteilylajeilla ei voida Heisenbergin epätarkkuusperiaatteen nojalla ilman monokromaattoreita päästä tätä luokkaa tarkempiin mittaustuloksiin, sillä kyseisiä fotoneja synnyttävien tilojen elinikää ei voida kasvattaa. Parempaa energiaresoluutiota tarvittaessa on käytettävä erilaisia mittaussuunnitelmia, kuten esimerkiksi synkrotronisäteilyä hyödyntävää fotoelektronispektroskopiaa. Alumiini- tai magnesiumin anodin emittoimaa säteilyä käyttämällä saadaan mitattua useimmilta alkuaineilta ainakin yksi havaittava fotoelektronitransitio. [8, 60, 71]

Mittauksessa käytettävä säteily koostuu pääasiassa $K\alpha_1$ - ja $K\alpha_2$ -säteilyn yhdestä muodostamasta piikistä. Nämä säteilyt syntyvät vastaavasti transitioista orbitaaleilta $2p_{3/2}$ ja $2p_{1/2}$ orbitaalille $1s$. On kuitenkin otettava huomioon, että haluttujen transitioiden lisäksi muunlaisetkin transitiot ovat mahdollisia. Esimerkiksi kahdesti ionisoitunut alumiini tuottaa $K\alpha_3$ - ja $K\alpha_4$ -piikit, jotka havaitaan vastaavasti 9,8 eV ja 11,8 eV $K\alpha_{1,2}$ -säteilyä korkeammilla fotonin energioilla. $K\beta$ -piikki, joka syntyy valenssitalojen relaksaatiossa, havaitaan 69,7 eV korkeammalla fotonin energialla. Useille tällaisille satelliittipiikeille on taulukoitu suhteellisia intensiteettejä ja energiaerotuksia verrattuna pääpiikkeihin, joten ne voidaan helposti huomioida häiriönä mitatuissa spektreissä fotoelektronipiikkiä korkeammilla kineettisillä energioilla. [60; 61, s. 18; 8]

Ylimääräiset piikit saadaan suodatettua pois virittävän säteilyn spektristä monokromaattorilla. Monokromaattorin käyttö perustuu röntgensäteilyn selektiiviseen siroamiseen erilliskiteen kidetasoilta. Esimerkiksi Al:n $K\alpha_{1,2}$ -piikin energiaa vastaan aallonpituus 0,83 nm, jolloin kvartsikiteen $10\bar{1}0$ -suuntaisten kidetasojen välinen 0,425 nm:n etäisyys sirottaa tätä säteilyä selektiivisesti kun säteilyn tulokulma on 78° . Tällä tavalla kyseisen piikin puoliarvonleveys saadaan supistettua 0,35 elektronivolttiin. Ongelmana monokromaattorin käytössä on selkeä vaimeneminen virittävän säteilyn intensiteetissä sekä laitteiston kallis hinta. Osa jarrutussäteilystä pysytään suodattamaan pois käyttämällä röntgenlähteen edessä noin $2\ \mu\text{m}$ paksua Al-ikkunaa, jonka läpi röntgensäteily pääsee kuitenkin pääosin kulkemaan. Al-ikkuna estää myös säteilylähteen elektronien ja mahdollisten epäpuhtauksien kulkeutumista näytteelle. [8, 60, 71]

Se, mitä säteilyä halutaan käyttää, riippuu virittävän säteilyn energian ja puoliarvonleveyden lisäksi tutkittavasta materiaalista, sillä säteilyn energia vaikuttaa paitsi tutkittavaan sidosenergia-alueeseen myös siihen, kuinka fotoelektronipiikit ja niin sanotut Auger-elektronipiikit (kappale 4.3.3) sijoittuvat spektrin energiaasteikolla suhteessa toisiinsa. Monissa laitteistoissa käytetään niin sanottuja kak-

sianodisia röntgenlähteitä, joissa voidaan kullekin mittaukselle erikseen valita käytetäänkö Al- vai Mg-anodia. [8, 60] Tässä työssä tilojen virittämiseen on käytetty monokromatisoimatonta Al-anodilla syntyvää röntgensäteilyä.

4.2.4 Elektronien energian analysointi

Näytteeltä saatavien elektronien kineettisen energian mittaamiseen käytetään XPS-menetelmässä useimmiten kuvien 4.2 ja 5.4 laitteistojen yläosissa näkyviä puolipalloanalysaattoreita (Hemispherical Analyser, HSA). Röntgenfotonien virittämät elektronit irtoavat näytteeltä ja osa niistä kulkeutuu elektroneja fokuoivaan linssisysteemiin. Linssisysteemiltä elektronit kohdistetaan sekä hidastetaan sähkökenttien avulla sisääntuloaukolle kahden sisäkkäisen puolipallon väliin. Näiden puolipallojen välissä on tietyn suuruinen sähkökenttä, jonka vaikutuksesta elektronien liikerata kääntyy ympyräksi systeemin sisällä. Analysaattorille päätyvien, eli puoliympyrän radan muotoisesti kulkevien fotoelektronien energia E saadaan seuraavasti:

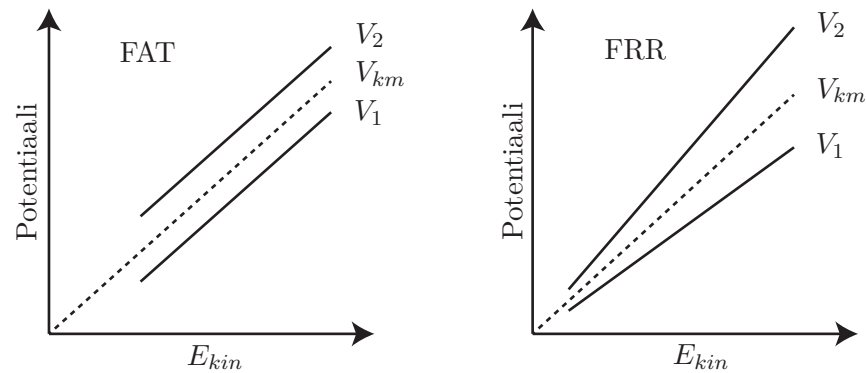
$$E = e\Delta V \left(\frac{r_1 r_2}{r_2^2 - r_1^2} \right), \quad (4.8)$$

missä e on alkeisvaraus, ΔV puolipallojen välinen potentiaali ja r_1 ja r_2 vastaavasti sisemmän ja ulomman puolipallon säteet. Kaavan (4.8) termistä E käytetään usein nimitystä läpäisyenergia (pass energy). Kaavasta nähdään, että energia, jolla elektronit kulkevat puoliympyräradalla riippuu vain puolipallojen potentiaalien välisestä eroista. [62, ss. 37–39; 71]

Ne elektronit, jotka päätyvät analysaattorin ulostuloaukolle, havaitaan monistinputkisysteemin avulla. Siinä yksittäinen elektroni pystyy irrottamaan useita sekundäärisiä elektroneja ketjuefektinä osuessaan monistinputken seinämään. Sekundäärielektronit irrottavat jälleen uusia elektroneja, joita voi loppujen lopuksi olla yhtä primäärielektronia kohden jopa 10^8 kappaletta. Elektronivuo saadaan kulkemaan monistinputken analysaattorin päästä varsinaiseen detektiopäähän korkeajännitteen avulla. Syntyneet signaalit havaitaan pulsseina, joiden määrä ilmoitetaan intensiteettinä mitatussa spektrissä. Tällaisella systeemillä on mahdollista päästä hyvään energiaresoluutioon, mutta mahdollista tehdä myös laajan energiaskaalan mittauksia. [62, ss. 45–47; 71]

Työssä käytetyllä puolipalloanalysaattorilla voidaan mitata fotoelektronivuon intensiteettiä kahdella eri tavalla: FAT- eli vakioläpäisyenergia-moodilla (Fixed Analyser Transmission) tai FRR- eli vakiohidastussuhde-moodilla (Fixed Retarding Ratio). Kuva 4.4 havainnollistaa mittaamismoodien välistä eroa puolipalloanalysaattorissa. FAT-mittaamismoodia käytetään silloin, kun halutaan hyvä energiaresoluutio, eli erotuskyky, ΔE , joka säilyy vakiona mittausten välillä. Tässä moodissa läpäisyenergia E pidetään vakiona. Tällöin fotoelektroneja hidastetaan linssisysteemissä

siten, että puolipallojen välisestä jännitteestä riippuva läpäisyenergia saadaan vastaamaan mitattavaa energiaa. Etuna tässä moodissa on se, että puolipallojen välinen jännite voidaan valita sellaiseksi, että energioresoluutio ei riipu linssisysteemiin saapuvien fotoelektronien kineettisestä energiasta. Suhteellinen resoluutio $\Delta E/E$ on puolipalloanalysaattorissa vakio, joten kun läpäisyenergia E ei muutu, absoluuttinen resoluutio ΔE on myös vakio. Erotuskyky saadaan siis hyväksi millä tahansa energia-alueella. Muuttamalla mittauksen aikana vakiona pysyvä läpäisyenergia korkeaksi saadaan intensiteettiä kasvatettua, jolloin resoluutio tosin huononee. [8; 62, ss. 40–44] Tätä ominaisuutta voidaan kuitenkin hyödyntää, kun tarvitaan korkea intensiteetti suhteessa signaalin kohinaan, eikä resoluutiolla ole suurta merkitystä. Tällainen tilanne on esimerkiksi epäelästin sironnataustan analysoinnissa (kappale 4.5.2).



Kuva 4.4: Vertailua sisemmän ja ulomman pallon potentiaalien (V_1 ja V_2 vastaavasti) välillä FAT- ja FRR-mittausmoodissa. V_{km} on pallojen välinen keskimääräinen potentiaali, joka kasvaa lineaarisesti elektronin alkuperäisen kineettisen energian, E_{kin} , kasvaessa. Mukailtu lähteestä [62, ss. 40–41]

FRR-mittausmoodi on hyödyllinen silloin, kun halutaan saada yleiskuva spektristä. FRR-moodissa jarrutuspotentiaalia ei muuteta mittauksen aikana, vaan elektronisuihkua poikkeutetaan muuttamalla puolipallojen välistä jännitettä. Läpäisyenergia muuttuu siis mitattavien fotoelektronien kineettisen energian myötä ja on suhteessa vakiona pysyvään hidastussuhteeseen. Suhteellinen energioresoluutio, $\Delta E/E$, pysyy tässäkin moodissa mittauksen ajan vakiona, mutta nyt läpäisyenergia E muuttuu mittauksen aikana. Suurilla kineettisillä energioilla absoluuttinen erotuskyky, ΔE on tällöin suhteessa melko huono, mutta toisaalta tällöin mitattu intensiteetti on suhteessa suurempi, mikä helpottaa pienten piikkien tunnistamista. Tyypillisesti FRR-moodia käytetään sellaisissa AES-systeemeissä, joissa elektronisignaali mitataan puolipalloanalysaattorilla. Näin vältetään matalaenergistien sekundäärielektronien korkealta intensiteetiltä monistinputkilla, mikä saattaisi vahingoittaa mitalaitteistoa. XPS-menetelmässä kvalitatiiviseen analysointiin käytettävät yleisspek-

trit mitataan usein FRR-moodilla samasta syystä kuin AES-menetelmässä. [62, ss. 40–44; 78, ss. 82–83]

4.3 Fotoelektronin emissioon liittyvät prosessit

Fotoelektronin emissioon liittyy useita prosesseja, jotka voivat vaikuttaa mitattujen fotoelektronien kineettisen energian jakaumaan. Nämä prosessit voidaan jakaa karkeasti kvantttilojen alku- ja lopputilaefekteihin sekä fotoemission jälkeisiin prosesseihin. Fotoelektronispektroskopiassa ollaan kiinnostuneita sellaisista prosesseista, jotka vaikuttavat mitattavan elektronin energiaan. Lisäksi XPS-spektreissä havaitaan varsinaisten fotoelektronien lisäksi niin kutsuttuja Auger-elektroneja. [8]

4.3.1 Alku- ja lopputilaefektit

Alkutilaefekteillä tarkoitetaan sellaisia ilmiöitä, jotka vaikuttavat emittoituvaan fotoelektroniin ennen varsinaista emissiotapahtumaa ja lopputilaefekteillä niitä ilmiöitä, jotka fotoelektroni kokee välittömästi energiakvantin absorption jälkeen. Sidosenergoiden muutosten oletetaan kemiallisissa yhdisteissä yleensä johtuvan alkutilaefekteistä. Tällöin varjostusefektien (kappale 4.1) oletetaan olevan saman suuruisia sekä kemiallisesti sitoutuneelle että sitoutumattomalle atomille. Usein tämä oletus pitää melko tarkasti paikkansa. Esimerkiksi hiilen 1s-orbitaalin sidosenergia on suoraan verrannollinen siihen sitoutuneiden happiatomien määrään eikä varjostusefektien vaikutuksia näin ollen havaita eri suuruisina eri yhdisteillä. Muodollisen varauksen perusteella ei voida kuitenkaan tehdä suoraan päätelmiä sidosenergian siirtymän suuruudesta, sillä todellisen varauksen siirtymiseen vaikuttaa myös muu kemiallinen ympäristö, eli tutkittavan molekyylin ympärillä vallitseva varausjakauma. [8]

Kun atomi muodostaa kemiallisen sidoksen toisen atomin kanssa, sen valenssielektronit siirtyvät. Nämä siirrokset vaikuttavat myös sisäkuorten elektroneihin, jolloin näiden sidosengiat kokevat siirtymän, ΔE_B , joka on tyypillisesti korkeintaan elektronivolttien luokkaa. Muutokset atomin i elektronin sidosengiassa voidaan laskennallisesti ottaa huomioon seuraavasti:

$$\Delta E_B = k\Delta q_i + e\Delta V_i, \quad (4.9)$$

missä k on vakio, Δq_i atomin i varauksen muutos, e alkeisvaraus ja ΔV_i vaurauksen siirrosta johtuva ympäröivien atomien aiheuttama potentiaalin muutos atomissa i . [8, 67]

On myös mahdollista, että lopputilaefekteillä on huomattava vaikutus sidosenergian siirtymiseen. Esimerkiksi Cu^0 :n ja Cu^{1+} :n $2p_{3/2}$ -elektronien sidosenergia on sama (932,5 eV), vaikka atomin varauksessa on selvä ero. Tämä johtuu siitä, että relaxaation aiheuttaman varjostusefektin vaikutus on voimakkaampi metallisessa kuin

hapettuneessa kuparissa. Varjostuksen vaikutusten energieettinen erotus on tässä tapauksessa yhtä suuri kuin kemiallisen siirtymän, minkä vuoksi Cu^0 :n ja Cu^{+1} :n $2p_{3/2}$ -elektronien sidosenergioissa ei havaita eroa. Normaalisti hapettuneen metallin fotoelektronipiikki havaitaan puhdasta metallia korkeammalla sidosenergialla. [8]

Oleellista XPS-menetelmässä sidosengioiden siirtymien kannalta on se, että jokaisen alkuaineen eri yhdisteillä on varauksen siirtymisen voimakkuudesta riippuvat sidosengiat, joten alkuaineiden eri yhdistemuodot voidaan tunnistaa. Esimerkiksi metallisen kromin ja hapettuneen kromin $2p_{3/2}$ -piikit on helppo erottaa toisistaan (sidosengiat vastaavasti noin 574,4 eV ja 576,9 eV, [61, ss. 76–77]).

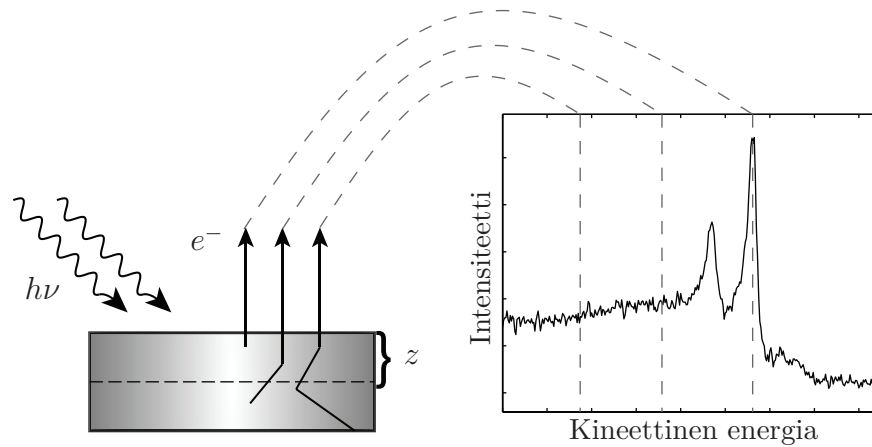
Muita lopputilaefektejä ovat shake-up-prosessi ja multiplet-silpoutuminen. Shake-up-piikit syntyvät fotoelektronien virittäessä valenssikuoren elektroneja tai molekyyliorbitaalien sidoselektroneja ja täten menettäessä energiaa niille. Esimerkiksi molekyyliorbitaalivirityksistä aiheutuvat shake-up-piikit aiheuttavat diskreetin energiahäviön osalle fotoelektroneista, sillä sekä alku- että lopputilan engiat ovat diskreettejä. Valenssi- ja johtavuusvyön shake-up-viritykset luovat jatkuvan jakauman hieman fotoelektronipiikkiä matalammilla kineettisillä engioilla, sillä valenssi- ja johtavuusvyön elektroneilla on jatkuva engiajakauma. Fotoemittoitua elektroni voi myös virittää valenssivyöltä toisen elektronin siten, että myös se irtoaa atomin vuorovaikutuspiiristä. Tällöin puhutaan shake-off-prosessista. [8, 67]

Multiplet-silpoutuminen johtuu valenssikuoren parittomista elektroneista, jotka aiheuttavat poikkeuksellisen spin-jakauman materiaalin elektronivyölle. Tällöin sisäkuorten fotoemissiossa jäljelle jäävien elektronien spin-jakaumat voivat kokea elektronin spinistä riippuvia vaihtovuorovaikutuksia, minkä vuoksi orbitaalien sidosengiat jakautuvat useammaksi komponentiksi. [67] Multiplet-silpoutumisesta voi olla hyötyä kemiallisia tiloja tunnistettaessa, sillä erilaiset funktionaaliset ryhmät voivat aiheuttaa erilaisen spinmomentin materiaaliin, kuten nikkelin tapauksessa $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ja NiO [60].

4.3.2 Elektronin kulkeutuminen materiaalissa

Irrottuaan atomin Coulombisen vuorovaikutuspotentiaalin alueelta elektronin on kuljettava materiaalissa päästäkseen detektorille. Tällä matkalla elektroni voi kokea elastisia tai epäelastisia siroamisia. Elastiset siroannat eivät vaikuta elektronin kineettiseen energiaan, mutta epäelastisissa siroannaprosesseissa energiaa siirtyy ympäröiville atomeille ja elektroneille. XPS-menetelmän pintaherkkyys johtuu tästä tekijästä, kuten kappaleessa 4.2.2 selitettiin. Epäelastisesti siroannet elektronit kuitenkin havaitaan XPS-spektrissä, koska suuri osa niistä ei luovuta kaikkea kineettistä energiaansa siroannaprosesseissa. Nämä elektronit muodostavat niin kutsutun epäelastisen siroannataustan ja ne havaitaan jatkuvana jakaumana fotoelektronipiikkiä pienemmillä kineettisillä engioilla. Kuva 4.5 havainnollistaa epäelastisen siroannan

vaikutusta spektrissä. Epäelastista sirontataustaa voidaan hyödyntää eri alkuaineiden ja yhdisteiden syvyysjakaumaa tutkittaessa. [74] Lisää tästä menetelmästä on kerrottu kappaleessa 4.5.2.



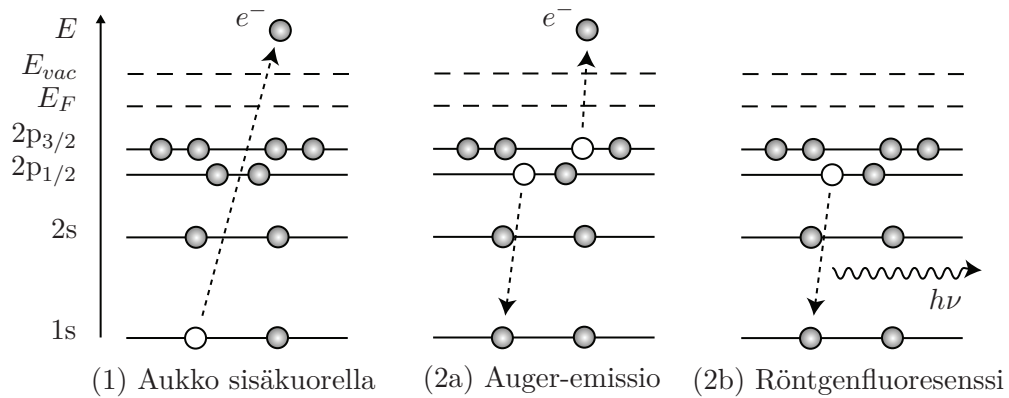
Kuva 4.5: Havainnollistava kuva epäelastisen sirontataustan syntymisestä. Elektronit, jotka eivät siroa epäelastisesti (suora nuoli), irtoavat näytteeltä menettämättä energiaa. Spektrin fotoelektronipiikit muodostuvat näistä elektroneista. Mitä syvemmältä näytteestä elektroni tulee, sitä enemmän se menettää energiaa epäelastisissa törmäyksissä (murrettu nuoli). Nämä elektronit muodostavat jatkuvan epäelastisen sirontataustan spektrissä.

Puhtaissa metalleissa voidaan havaita selviä diskreettejä piikkejä tasaisin välimatkoin fotoelektronipiikkiä matalammilla kineettisillä energioilla. Tällaiset piikit ovat mahdollisesti plasmonivirityksistä johtuvia. Plasmonit ovat pinnalla tai metallin sisäfaasissa syntyviä harmonisia varausjakauman värähdyksiä vapaaelektronikaasussa. [79] Yksi elektroni voi virittää useita plasmoneja ja näin ollen menettää plasmonin syntyyn vaadittavan energian moninkerran. Plasmonit havaitaan XPS-spektrissä yleensä intensiteetiltään pienenevänä sarjana piikkejä. [67]

4.3.3 Auger-emissio

Fotoelektroniemission jälkeen sisäkuorelta emittoituneen elektronin jättämä aukko korvautuu elektronilla korkeammalta energiatasolta. Tämän seurauksena voi tapahtua joko energiatasojen erotusta vastaavan fotonin emissio tai Auger-emissio. Auger-emissiossa vastaava energia siirtyy toiselle elektronille. Jos relaxoituvan elektronin tilojen välinen energia on toisen elektronin sidosenergiaa ja työfunktio suurempi, emittoituu tämä elektroni atomista Auger-elektronina. [61, s. 17; 67] Auger-emissioprosessi on nimetty Pierre Augerin mukaan, joka tunnustettiin 1920-luvulla

ensimmäiseksi Auger-elektronien löytäjäksi. [80]



Kuva 4.6: Kaaviokuva sisäkuoren aukon täyttymisestä: sisäkuoren elektronin emission synnyttämä aukko (1) täyttyy korkeamman energian elektronilla, minkä seurauksena voi tapahtua joko Auger-elektronin emissio (2a) tai röntgenfluoresenssi (2b).

Kuvassa 4.6 on nähtävissä Auger-elektronin emissioprosessi. Prosessin ensimmäisestä vaiheesta on havaittavissa, että se vastaa täysin tilannetta, joka syntyy fotoelektroniemissiossa. Elektronin emissio pystytään saamaan kuitenkin aikaan myös esimerkiksi näytteeseen kohdistettavalla elektronisuihkulla, ja tätä hyödynnetäänkin Auger-elektronispektroskopiassa (Auger Electron Spectroscopy, AES). Kuvassa alkutilanteen aukko syntyy $1s$ -orbitaalille (K-kuorelle), joka Auger-emission tapauksessa korvautuu $2p_{1/2}$ -, eli L_2 -orbitaalin elektronilla virittäen $2p_{3/2}$ - eli L_3 -orbitaalin elektronin. Kyseisessä tapauksessa puhutaan vastaavasti KL_2L_3 -transitiosta. [67]

Oleellista XPS-menetelmän kannalta on se, että emittoituvien Auger-elektronien kineettiset energiat eivät riipu millään tavalla alkutilanteen virittävän prosessin luonteesta eivätkä siten myöskään alkuperäisen fotoelektronin virittäneen säteilyn energiasta. Mahdollisesti havaittavien Auger-elektronien kineettiset energiat riippuvat täysin atomille karakterististen orbitaalien sidosenergioiden erotuksista. Tätä tietoa voidaan hyödyntää myös XPS-menetelmässä muuttamalla virittävän säteilyn energiaa, sillä toisin kuin Auger-elektronien, fotoelektronien intensiteettiä siirtyvät kineettisen energian asteikolla kaavan (4.4) mukaisesti $h\nu$:n muuttuessa. Tällä tavalla mahdollisesti päällekkäin osuvat Auger- ja fotoelektronipiikit voidaan erottaa toisistaan. [61, s. 17; 8]

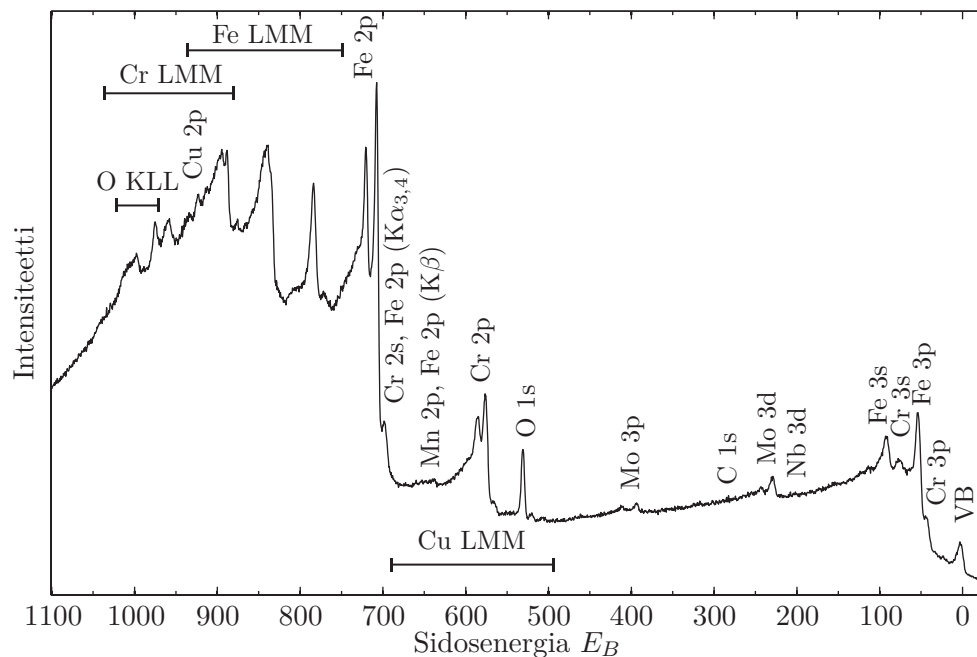
4.4 XPS-spektrien tulkinta

XPS-spektrien analysoinnissa on ensin kvalitatiivisesti tunnistettava, mille alkuaineille ja yhdisteille havaitut piikit kuuluvat, ja tämän jälkeen voidaan tehdä kvantitatiivisia analyyskejä alkuaineiden suhteellisista osuuksista. Useimmiten alkuaineiden tunnistaminen tehdään laajan energia-alueen yleisspektreistä ja kvantitatiivinen

analysointi kapeamman energia-alueen tarkkuusspektreistä.

4.4.1 Yleisspektrit

Eri alkuaineiden ja yhdisteiden transioiden sidosenergioita ja spektrejä on koottu tietokantoihin ja teoksiin [61, 81, 82]. XPS-mittauksessa pinnalla esiintyvät alkuaineet tunnistetaan vertaamalla spektrissä esiintyvien piikkien sidosenergioita tietokannoista löytyviin atomien orbitaalien sidosenergioihin. Useimmilla alkuaineilla yhden transition intensiteetti on muita voimakkaampi ja yleensä tätä käytetään alkuaineen tunnistamiseen. On kuitenkin muistettava, että myös muiden kyseiselle alkuaineelle kuuluvien merkittävien piikkien on oltava havaittavissa, mikäli tutkitun piikin intensiteetti on suuri. Toisin sanoen kaikki spektrin muodot on pystyttävä selittämään ennen kuin saatua alkuainejakaumaa voidaan pitää luotettavana. Esimerkki hapetetun ruostumattoman teräksen pinnasta FRR-moodissa mitatusta XPS-yleisspektristä on kuvassa 4.7.



Kuva 4.7: Hapetetun ruostumattoman teräksen pinnasta FRR-moodissa mitattu yleisspektri. Merkinnällä VB tarkoitetaan valenssiyön tiloja.

Kuvassa 4.7 on havaittavissa useita ruostumattoman teräksen seosaineiden fotoelektronipiikkejä ja Auger-piikkejä. Piikkejä korkeammilla sidosenergioilla havaitaan lisäksi epäelastisista sirontaprosesseista aiheutuva intensiteetin nousu. Yleisspektreissä voidaan näytteestä riippuen havaita mahdollisesti myös muita niin sanottuja satelliittipiikkejä, jotka johtuvat kappaleessa 4.3 kuvailluista prosesseista.

Lisäksi jo mainitut epäideaalisuudet röntgenlähteissä aiheuttavat satelliittipiikkejä spektriin. Röntgenlähteistä aiheutuvia piikkejä ovat muun muassa jo kappa-leessa 4.2.3 käsitellyt $K\alpha_{3,4}$ - sekä $K\beta$ -piikit sekä niin sanotut haamupiikit, jotka aiheutuvat väärän materiaalin virittymisestä röntgenlähteen anodilla. Esimerkiksi alumiinianodi voi olla lievästi hapettunut, mikä aiheuttaa hyvin matalaintensiteetisiä kopiopiikkejä 961,7 eV suuremmalla sidosenergialla, joka vastaa alumiinin ja hapen $K\alpha_{1,2}$ -transitioiden erotusta. [60; 61, s. 17]

4.4.2 Tarkkuusspektrit

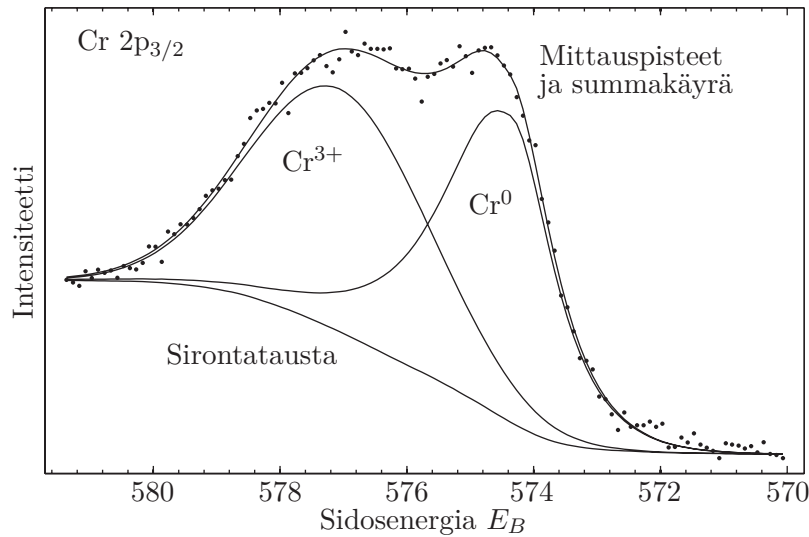
Yleisspektrin kiinnostavilta sidosenergia-alueilta mitataan tarkemmat tarkkuusspektrit FAT-mittausmoodissa samalla läpäisyenergialla. Tällä tavalla kaikkien mitattujen piikkien alueeseen saadaan sama absoluuttinen resoluutio ja piikit ovat vertailukelpoisia. Tarkkuusspektreistä voidaan tehdä tarkempaa analyysiä huomalla mitattavan piikin alueeseen sovitekomponentteja, jotka voivat kuvata esimerkiksi alkuaineen eri kemiallisia tiloja. Piikeillä on yleensä sekä Gaussista että Lorenzista muotoa. Lisäksi esimerkiksi metalleilla piikissä voi näkyä shake-up- tai shake-off-prosesseista johtuvaa epäsymmetrisyyttä, joka voidaan myös ottaa huomioon niin sanottuna Tail-funktiona sovitteessa. Lorenzinen muoto piikille syntyy viritettävän atomin luonnollisen relaksaation vaikutuksesta. Gaussisen muodon oletetaan johtuvan laitteistossa vaikuttavista tekijöistä, kuten analysaattorin resoluutiosta ja röntgensäteilyn piikinleveydestä. [8]

Mitatun fotoelektronipiikin kokonaisleveys ΔE saadaan laskettua seuraavasti:

$$\Delta E = \sqrt{\sum_n \Delta E_n}, \quad (4.10)$$

missä ΔE_n on kuhunkin yksittäiseen epätarkkuustekijään n liittyvä piikinleveys. Mikäli epätarkkuuden oletetaan aiheutuvan enimmäkseen laitteistosta, painotetaan piikin Gaussista muotoa. Jos taas piikin leveyden oletetaan aiheutuvan viritettävän tilan lyhyestä eliniästä ja sitä myöten Heisenbergin epätarkkuusperiaatteen mukaisesti leveästä relaksaation energiapiikistä, painotetaan Lorenzista muotoa. Ennen piikkien sovittamista niiden intensiteetistä vähennetään epäelastinen sirontatausta, jolloin sovitettuja piikkejä saadaan käsiteltyä suhteessa fotoelektronipiikin intensiteetin nollatasoon. Taustanvähennys tehdään yleensä käyttäen Shirley-algoritmia [83]. Esimerkki mitatusta osittain hapettuneen kromin $2p_{3/2}$ -elektronien fotoelektronipiikistä sovitettuine komponentteineen on esitetty kuvassa 4.8. [8]

Vertaamalla piikkejä saadaan selville alkuaineiden suhteelliset osuudet pintakerroksissa. Tällöin käytetään hyödyksi tietoa, että tutkittavan aineen piikin pinta-ala XPS-spektrissä on verrannollinen sen ainemäärään mitatussa tilavuudessa. Ainemäärän lisäksi piikin pinta-ala tosin riippuu myös monista muista tekijöistä, jotka



Kuva 4.8: Osittain hapettuneen kromin $2p_{3/2}$ -transitiosta mitattu XPS-tarkkuusspektri. Kuvassa on nähtävissä mitatut pisteet, piikki metallisesta ja hapettuneesta kromista, näiden summakäyrä ja Shirley-taustafunktio

otetaan huomioon laskuissa sensitiivisyyskerroina. Sensitiivisyyskerroin S kuvaa sitä, kuinka suuri intensiteetti mitatun orbitaalin piikille saadaan suhteessa kyseisen alkuaineen ainemäärään. Tällöin alkuainepitoisuuksia saadaan verrattua seuraavasti:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2}, \quad (4.11)$$

missä eri alaindeksi kuvaa eri alkuainetta, n ainemäärää ja I piikin intensiteettiä (pinta-alaa). Sensitiivisyyskerroin liittyy sekä tutkittavaan näytteeseen että tutkimuslaitteistoon ja on usean muuttujan funktio; se riippuu muun muassa mittauserometriasta, fotonin ja viritettävän transition vuorovaikutusalasta, elektronin epäelastisesta vapaamatkasta näytteessä ja analysaattorin transmissiofunktiosta, joka puolestaan riippuu mitatusta kineettisestä energiasta. Kertoimet ovat siis myös jokaiselle spektrometrille erilaisia ja ne täytyy määrittää erilaisille mittauseroille kokeellisesti. [61, s. 25]

Kun määritetään alkuainepitoisuuksia suhteellisesti kaavan (4.11) mukaisesti, sensitiivisyyskerroimen suuruudella ei ole väliä, kunhan kertoimet eri alkuaineiden eri fotoelektroneille ovat oikeassa suhteessa toisiinsa. Piikin intensiteetti riippuu edellä mainittujen tekijöiden lisäksi siitä, miltä syvyydeltä mitattu intensiteetti saadaan. Kaava (4.11) kuvaa siis tilannetta, jossa näyte on homogeeninen. Mikäli tutkitaan useiden alkuaineiden suhteellista osuutta toisiinsa nähden, saadaan kaa-

va 4.11 muotoon:

$$\frac{n_1}{\sum_i n_i} = \frac{I_1/S_1}{\sum_i I_i/S_i}, \quad (4.12)$$

sillä tutkittavien alkuaineiden nettoainemäärä saadaan yksinkertaisesti summaamalla kunkin komponentin ainemäärät yhteen. [61, s. 25; 8; 62, ss. 75–76]

Tärkeimmät menetelmän tarkkuutta rajoittavat tekijät ovat mitatun energian resoluutio ja kohinan suhde signaalin intensiteettiin. Kohinan suhdetta signaaliin saadaan laskettua mittaamalla spektrejä useasti ja laskemalla mitatuista pisteistä kullakin energialla keskiarvo. Mittausten edetessä tarkkuus kasvaa suhteessa mittausajan neliöjuureen. Menetelmällä voidaan epätarkkuustekijöitä minimoimalla tunnistaa korkeintaan noin 0,1 atomiprosentin alkuainekonsentraatioita niistä transitoista, joiden sensitiivisyys on suuri. Näin pienillä konsentraatioilla piikin sovituksen suhteellinen virhemarginaali on kuitenkin jopa 100 %:n luokkaa. [8]

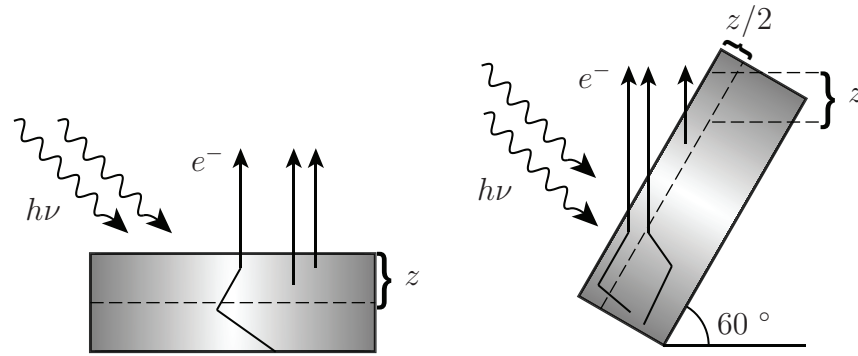
4.5 Alkuaineiden syvyysjakauman määrittäminen

Tavanomaisten mittausten lisäksi XPS-menetelmällä voidaan suorittaa tutkimuksia siitä, kuinka eri alkuaineet ja yhdisteet ovat jakautuneet näytteellä syvyys suunnassa. Näytettä tuhoamattomat syvyysprofilointimenetelmät perustuvat epäelastisesti siroavien elektronien ja fotoelektronipiikin signaalin erilaiseen käyttäytymiseen eri mittaussparametreilla ja näytteillä. Esimerkiksi fotoelektronien energian vähentäminen vaihtamalla röntgenlähteen anodia lyhentää elektronien vaimenemismatkaa kuvan 4.3 mukaisesti. Tässä työssä on hyödynnetty kolmea eri syvyysprofilointimenetelmää: kulmaerotteista XPS-mittausta, fotoelektronien epäelastisen sirontataustan tulkittamista ja tuhoavaa sputterointi-syvyysprofilointia.

4.5.1 Kulmaerotteinen XPS

Kulmaerotteiset XPS-mittaukset (Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy, ARXPS) perustuvat informaatio syvyyden muuttamiseen kääntämällä näytettä detektorille kulkeutuvien elektronien suunnan suhteen. Kaavan (4.7) mukaisesti esimerkiksi 60 °:n kääntäminen normaaliemissiokulmasta laskee informaatio syvyyden puoleen alkuperäisestä. Kuva 4.9 havainnollistaa tilannetta. Emissiokulmalla tarkoitetaan elektronien detektointisuuntaa suhteessa näytteen pinnan normaaliin. Normaaliemissiokulma on tavanomainen mittaussasento, jossa näyte on kohtisuorassa detektiosuuntaa vastaan. [84]

Absoluuttisen syvyysjakauman arviointi ARXPS-menetelmällä asettaa monia vaatimuksia mittaukselle ja analysoinnille. Esimerkiksi elastisten sirontaprosessien aiheuttamat suunnanmuutokset elektronin radassa vaikuttavat mittaustulokseen. Näyt-



Kuva 4.9: Kaaviokuva kulmaerotteisesta XPS-mittauksesta. Analysaattorin linssisysteemin aukko on näytteen yläpuolella, joten vain ylöspäin kulkeutuvat elektronit kulkeutuvat analysaattorille. Kun näytteen kulmaa analysaattorin suhteen muutetaan, elektronit joutuvat kulkemaan erilaisen matkan näytteessä ja informaatioisyvyys muuttuu.

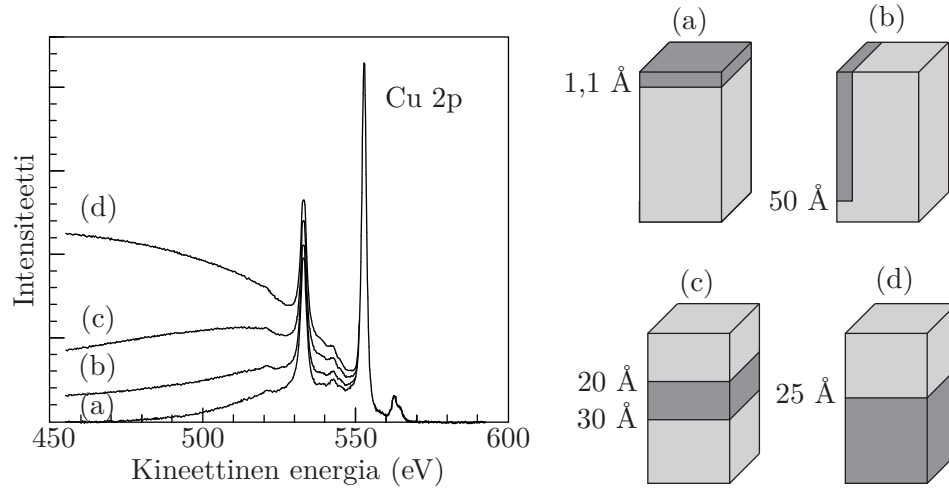
teen muodoille ja tutkittaville muutoksille pintakerroksissa on lisäksi asetettava tiettyjä oletuksia. Pinnan tasaisuus on eräs merkittävä parametri, sillä karkeapintaisella näytteellä uloimmat atomikerrokset korostuvat normaaliemissiokulman XPS-mittauksissa ja puolestaan alikorostuvat korkeissa kulmissa. Ideaalisesti näytteen pinta olisi atomaarisen tasainen ja tutkittavat erilliset pintakerrokset rakenteeltaan kerroksittaisia. Toisaalta myös erilliskidemateriaalien tutkiminen asettaa haasteita diffraktioefektien vuoksi. Usean vaimenemissyvyyden syvyydellä sijaitsevien alkuaineiden analysointi on ARXPS-menetelmällä vaikeaa, sillä virhemarginaali kasvaa syvyyden kasvaessa erittäin voimakkaasti. Tämä johtuu siitä, että signaalin vaimeneminen on eksponentiaalista syvyyden suhteen. [84]

Tässä tutkimuksessa tutkittiin monikiteistä teräsmateriaalia, jossa raerajoilla ja muilla defekteillä pinnassa voi olla merkittävä vaikutus ARXPS-mittauksissa. Tämän vuoksi absoluuttisia kerrospaksuuksia ei pyritty määrittämään, vaan kulmaerotteisia mittauksia hyödynnettiin tutkittaessa alkuaineiden ja yhdisteiden suhteellisia sijainteja teräksen pinnalle kasvavassa oksidikerroksessa.

4.5.2 Sirontataustan analysointi

Materiaalissa kulkeutuvat epäelastisesti siroavat elektronit aiheuttavat XPS-spektriin epäelastisen sirontataustan kuten kappaleessa 4.3.2 on kerrottu ja kuvasta 4.7 on nähtävissä. Sven Tougaard on kehittänyt menetelmän [74], jolla voidaan tutkia alkuaineiden ja yhdisteiden jakaumaa näytteen syvyys suunnassa. Menetelmän kehittämisen taustalla on se tosiasia, että harvat materiaalit ovat homogeenisia XPS-menetelmän informaatioisyvyyden alueella. Ilman tietoa näytteen koostumuksesta syvyys suunnassa voidaan näin ollen pelkkiä fotoelektronipiikkejä tulkitsemalla erehtyä tulkitsemaan jokin merkittävä sisäfaasin komponentti vähemmän merkittäväksi

komponentiksi pintakerroksissa. Materiaalin epähomogeenisuuden vaikutusta XPS-spektriin on selvitetty kuvassa 4.10. Kuvasta on helppo havaita, että sironnataustan muoto riippuu voimakkaasti alkuainejakaumasta näytteen syvyyssuunnassa. [74]



Kuva 4.10: Havainnollistava kuva eri morfologiatyyppien vaikutuksesta epäelastiseen sironnataustaan XPS-spektrissä. Kuvassa fotoelektronipiikki saa kaikissa tapauksissa (a)–(d) saman intensiteetin, vaikka näytteet ovat niin rakenteeltaan kuin alkuainekonsentraatioiltaan erilaisia. Rakennekuvissa kuparia on merkitty tummemmalla harmaalla. Mukailtu lähteestä [85, s. 10]

Se, kuinka suuren määrän energiaa elektroni menettää ennen kulkeutumistaan pintaan asti riippuu siis voimakkaasti syvyydestä, jolta elektroni alunperin virityy. Tyypillisesti noin 100 eV:n energiahäviön kokeneet elektronit tulevat 4...7 vapaamatkan syvyydeltä materiaalista. Yleensä syvyysjakauman analysointiin riittää spektri, jonka sidosenergia-alue on noin 50 eV fotoelektronipiikkiä pienemmältä sidosenergialta noin 100 eV suurempaan sidosenergiaan. Yli viiden vapaamatkan syvyydellä viritettyjen elektronien vaikutus analysoitavaan spektriin on hyvin pieni. [74]

Funktio $F(E_0, \Omega) d^2\Omega dE_0$ kuvaa atomista viritettyä elektronivuota energiavälillä $E_0 \dots E_0 + dE_0$ suuntaan $d\Omega$. Mitattava fotoelektronien määrä sekunnissa, J , energiayksikköä kohden avaruuskulmassa Ω kohdeatomista energialla E saadaan tällöin seuraavasti [86]:

$$J(E, \Omega) = \int dE_0 F(E_0, \Omega) \int f(z) G\left(E_0, \frac{z}{\cos\theta}; E\right) dz, \quad (4.13)$$

missä $f(z)$ kuvaa tutkittavan alkuaineen konsentraatiota syvyydellä z näytteen pinnasta ja $G\left(E_0, \frac{z}{\cos\theta}; E\right)$ kuvaa matkan $\frac{z}{\cos\theta}$ kulkeneiden elektronien energiajakautumaa. G :n laskemiseen on olemassa elektronin epäelastisen sironnan vuorovaikutukseen ja elektronin vapaamatkaan pohjautuvia algoritmeja. Myös F voidaan laskea

kullekin materiaalille, kun mitataan referenssispektrit vastaavista materiaaleista, joille $f(z)$ on tunnettu ja G saadaan laskettua. Näiden funktioiden laskemiseen on olemassa algoritmeja, joita on esitetty muun muassa lähteessä [74].

Käytännössä syvyysjakauman tutkiminen tapahtuu kullekin alkuaineelle tai yhdisteelle vertaamalla mitattua spektriä referenssispektriin, jolle F ja G on laskettu. Tällöin muuttamalla referenssin syvyysjakaumaparametria, $f(z)$, spektrin muotoa saadaan muutettua. Morfologia pyritään saamaan sellaiseksi, että referenssispektri vastaa mitattua spektriä, jolloin mitatusta spektristä saadaan tutkittavan näytteen alkuaineiden syvyysjakaumat selville. Menetelmää varten on kehitetty QUASES-niminen kaupallinen ohjelmisto, joka mahdollistaa menetelmän hyödyntämisen helpokäyttöisesti [85].

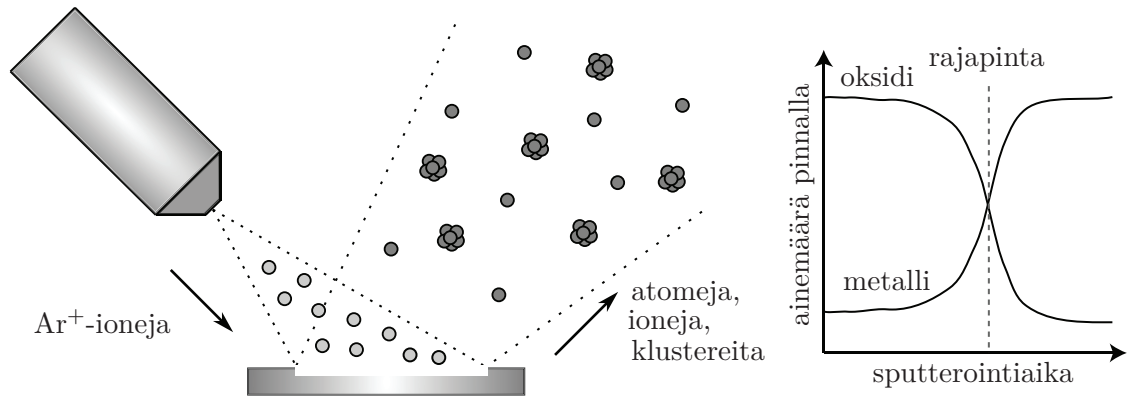
4.5.3 Syvyysprofilointi sputteroimalla

Uloimpien atomikerrosten alkuainekoostumusta voidaan tutkia ARXPS-menetelmällä tai sirontataustan analysoinnilla, mutta näiden menetelmien teoreettiset rajat syvyyden puitteissa ovat muutamien vapaamatkojen etäisyydellä pinnasta. Uloimpien kerrosten atomit täytyy saada kontrolloidusti poistettua, jotta päästäisiin käsiksi syvempiin kerroksiin. Tähän voidaan käyttää sputterointimenetelmää. [8]

Sputterointimenetelmässä eräänlaiseen kiihdytysputkeen, sputterointitykkiin, luodaan sähkökenttä, joka on tarpeeksi voimakas ionisoimaan kaasuatomeja. Käytettävä kaasu johdetaan tyhjiöön, jolloin atomit ionisoituvat kulkeutuessaan sputterointitykin sähkökenttään ja myös kiihtyvät sähkökentässä. Kiihdytysjännitteen suunta kohdistetaan siten, että ionit suuntautuvat tutkittavalle näytteelle ja törmäävät siihen. Näytteeseen osuvat ionit pystyvät irrottamaan näytteen pinnalta joko atomiklustereita tai yksittäisiä atomeja. Sputteroinnissa käytetään usein argonia, koska se on jalokaasuna inertti ja täten muut kuin kiihdytetyt hiukkaset eivät juurikaan reagoi näytteen tai mittauslaitteiston kanssa. Toisaalta Ar^+ -ionit ovat riittävän raskaita, jotta energiaa siirtyy törmäyksissä näytteen pinta-atomeille. Syvyysprofilointi sputteroimalla on laajalti käytetty toimenpide AES-menetelmän yhteydessä, mutta myös XPS-menetelmän hyödyntäminen syvyysprofiloinnissa on mahdollista. [70, ss. 94–95; 87; 88]

Syvyysprofiloinnissa mittauksia suoritetaan sykleittäin siten, että ensin näytteen pinnalta mitataan halutut fotoelektronispektrit, jonka jälkeen sputteroidaan näytteen pintaa tietty aika. Sputterointiaika on suoraan verrannollinen syvyyteen, johon halutaan päätyä. Sputteroinnin jälkeen mitataan uudestaan spektrit ja toistetaan mittaus. Näitä syklejä toistetaan niin kauan, kunnes mitattu koostumus ei muutu merkittävästi. Mitatuista tuloksista analysoidaan eri aineiden pitoisuudet eri syvyyksillä ja saadaan tällä tavalla selville tutkitun näytteen alkuainekoostumuksen syvyysprofili. Syvyysprofiloinnissa on syytä käyttää niin sanottua rasteroivaa sput-

terointia, joka tarkoittaa sitä, että ionisuihku ei kohdistu yksittäiseen pisteeseen, vaan pyyhkii tietyn alueen yli näytteellä. [87, 88] Kuvassa 4.11 on esitetty sputteroinnin periaate ja tyypillinen syvyysprofiili.



Kuva 4.11: Kuva sputteroinnin periaatteesta ja tyypillinen syvyysprofiili metallista, jonka päälle on kasvanut oksidikerros.

Yleensä sputteroitessa ionit kiihdytetään siten, että niiden kineettinen energia on välillä 0,5...5 keV ja vastaava sputterointivirta, eli Ar^+ -ionien mukana kuljettava varaus muutaman μA :n luokkaa. Usein näillä energioilla törmäävät ionit pääsevät tunkeutumaan myös sisäfaasiin ja vaikuttavat useisiin atomeihin. Tämä aiheuttaa näytteen pinta-atomien sekoittumista eri suunnissa, minkä vuoksi syvyysresoluutio ei ole ideaalinen. Käytännössä tasaiset rajapinnat näytteellä havaitaan mahdollisesti usean nanometrin alueella syvyysprofileissa. Pintakerroksen syvyyttä tutkittaessa onkin tapana ilmoittaa esimerkiksi oksidikerroksen paksuudeksi se syvyys, jolla hapen konsentraatio on vähentynyt puoleen alkuperäisestä. [70, ss. 94–95; 87; 88]

Sputterointinopeus käytetyille sputterointiparametreille voidaan kalibroida syvyysprofileimalla esimerkiksi tunnetun paksuista Ta_2O_5 -kalvoa ja mittaamalla kalvon sputterointiin kuluva aika. Tätä nopeutta voidaan käyttää myös muiden pintakerrosten paksuuksien arviointiin, kun sputterointiajat on mitattu. Ongelmana sputterointisyvyysprofileissa on eri yhdisteiden ja alkuaineiden preferentiaalinen sputteroituminen. Heikosti sitoutuneet ja kevyet atomit irtoavat pinnalta helpommin kuin raskaat, vahvasti näytteen pinnalle sitoutuneet atomit. Niin sanotuille sputterointisaannoille on johdettu kaavoja ja taulukoitu arvoja eri alkuaineissa [89, 90]. Sputterointisaannolla tarkoitetaan sitä, kuinka monta atomia tai ionia yksi Ar^+ -ioni keskimäärin irrottaa pinnalta. Sputterointisaannon arvoja voi käyttää sputterointinopeuden korjaamiseen mikäli sekä tutkittavan materiaalin että referenssimateriaalin (Ta_2O_5) sputterointisaannot ovat saatavilla. [87, 88]

5. TUTKIMUSTEN SUORITTAMINEN

Työssä tutkittiin molybdeeniseostetun stabiloidun ferriittisen ruostumattoman teräksen hapettumista korkeissa lämpötiloissa ja erityisesti molybdeenin vaikutusta hapettumiseen. Työssä on käytetty teollisesti valmistettua ruostumatonta terästä, jonka koostumus vastaa todellisissa käyttökohteissa käytettävää materiaalia. Kokeet suoritettiin suurimmaksi osaksi tyhjiölaitteistossa käyttämällä hallittuja lämpötiloja ja happialtistuksia, jotta saataisiin luotettavaa tietoa materiaalin ominaisuuksista. Kaikkien kokeiden yhteydessä näytteen pinnalta on mitattu XPS-spektrit normaaliemissiokulmassa ja tietyissä kokeissa 60 °:n kulmassa normaaliemissiokulmaan nähden.

5.1 Tutkitut näytteet

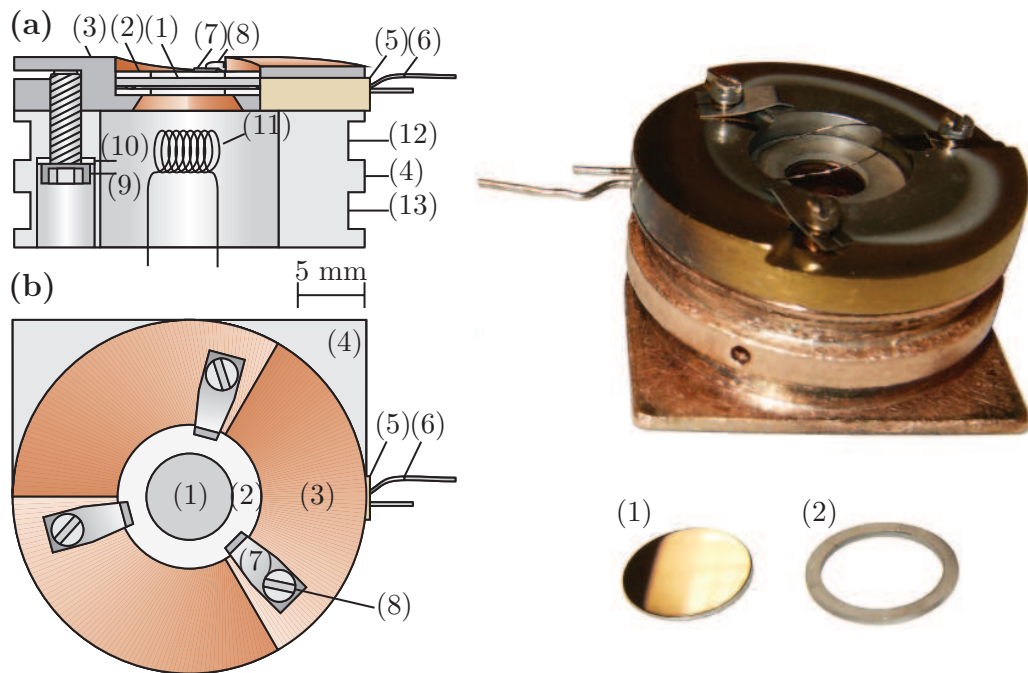
Tutkimuksissa käytettiin yhteensä kolmea eri näytettä, joiden koostumus vastasi AISI 444 -luokiteltua ruostumatonta terästä, jonka vastaava eurooppalaisen standardin mukainen luokittelu on EN 1.4521 [91]. Kaikki näytteet leikattiin samasta 2 mm paksusta levystä. Valmistajan ilmoituksen mukaan materiaali sisältää alkuaineita seuraavat konsentraatiot atomiprosenteissa: Fe 77,62 %; Cr 18,59 %; Mo 1,17 %; Si 0,96 %; Mn 0,51 %; Ni 0,23 %; Nb 0,24 %; Ti 0,14 %; Cu 0,20 %. Lisäksi materiaalissa oli vähäisempiä, alle 0,1 atomiprosentin konsentraation seosaineita ja epäpuhtauksia, muun muassa C, Al, Sn, V, As, P ja S. Monet seosaineista ovat kierrätetyille ruostumattomalle teräkselle tyypillisiä epäpuhtauksia. Pintatieteen tutkimuslaboratoriossa on ollut tutkittavana myös vastaava molybdeeniton teräslaji, EN 1.4509 [92], jolle tehdyt tutkimukset toimivat osittain lähtökohtina tässä työssä. Molybdeenin vaikutusta voidaan tutkia vertailemalla tutkimustulosten välisiä eroja.

Teräsmateriaalille, josta näytteet on otettu, on tehty valssauksen jälkeen seuraavanlaiset käsittelyt: hehkutus lämpötilassa 990 °C, 3 min 5 s kestänyt neutraalielektrolyyttipeittäys pitoisuudeltaan 130 g/l natriumsulfaattiliuoksessa (Na₂SO₄) 60 °C lämpötilassa, jonka jälkeen vielä 2 min 10 s kestänyt sekahappopeittäus liuoksessa, joka sisälsi rikkihappoa (H₂SO₄) 120 g/l, typpihappoa (HNO₃) 40 g/l ja vetyfluoridia (HF) 30 g/l lämpötilassa 60 °C. Tämän jälkeen kyseiselle teräkselle oli tehty vielä viimeistelyvalssaus. Näytemateriaalin valmistaja on Outokumpu Stainless Oy.

Ensimmäistä näytettä, jolle käytetään merkintää #1, käytettiin vain tyhjiössä suoritetuissa kokeissa. Kyseinen näyte on leikattu ja kiillotettu Tampereen teknilli-

sen yliopiston Materiaaliopin laitoksella. Kiillotus on tehty hiomalla näytteen pinta timantilla yhden mikrometrin karkeuteen. Toiselle ja kolmannelle näytteelle, joita merkitään #5 ja #6, tehtiin lämmitykset putkiuunissa ilmakehäolosuhteissa. Näille näytteille tehtiin kiillotuskäsittelyt itse, kuten kappaleessa 5.3.5 on kuvailtu.

Valmiit näytteet puhdistettiin ennen tyhjiöön siirtämistä raaputtamalla kiillotuskäsittelyistä jääneet epäpuhtaudet reunoilta ja pohjasta ja pyyhkimällä näytteet nukkaamattomalla paperilla. Tämän jälkeen näytteet huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä, minkä jälkeen niitä vielä pestiin ultraäänipesurissa ensin asetonissa ja sitten puhtaassa etanolissa noin 15 min ajan. Pesujen jälkeen näytteet huuhdeltiin vielä kerran ionivaihdetulla vedellä, minkä jälkeen niiden pinnat kuivattiin typpikaasulla.



Kuva 5.1: Periaate- ja valokuva näytteenpitimestä ja sen osista sekä näytteestä. Kuvassa esitettynä (1) näyte, (2) eristerengas näytteen yläpuolella ja näytteen alle jäävän termoparin alapuolella, (3) pitimen yläosa ja rampit STM-mittauksia varten, (4) pitimen alaosa, (5) keraaminen läpivienti termoparille, (6) N-tyyppin termoparin langat, (7) tantaalinen lehtijousi, (8 ja 9) ruuvit, (10) Belleville aluslevy, (11) filamentti tai lämmityslamppu, ei kiinnitettyinä pitimeen, (12) ura siirtovarrella käsittelyä varten (13) ura manipulaattoriin siirtämistä varten. Kuva on mukailtu lähteestä [93].

Tutkittavat näytteet asetettiin standardimittoihin valmistettuihin näytteenpitimiin, joiden avulla näytettä voidaan liikuttaa tyhjiölaitteistossa. Näyte asetetaan näytteenpitimeen siten, että se on sähköisesti eristetty laitteistosta ja yhteydessä N-tyyppin termopariin, jonka avulla näytteen lämpötilaa voidaan mitata laitteiston sisällä hyödyntämällä sähköisiä läpivientejä. Termoparin toiminta perustuu lämpötilan indusoimaan potentiaalieroon kahden materiaalin välillä [94, ss. 37–52]. Näyte

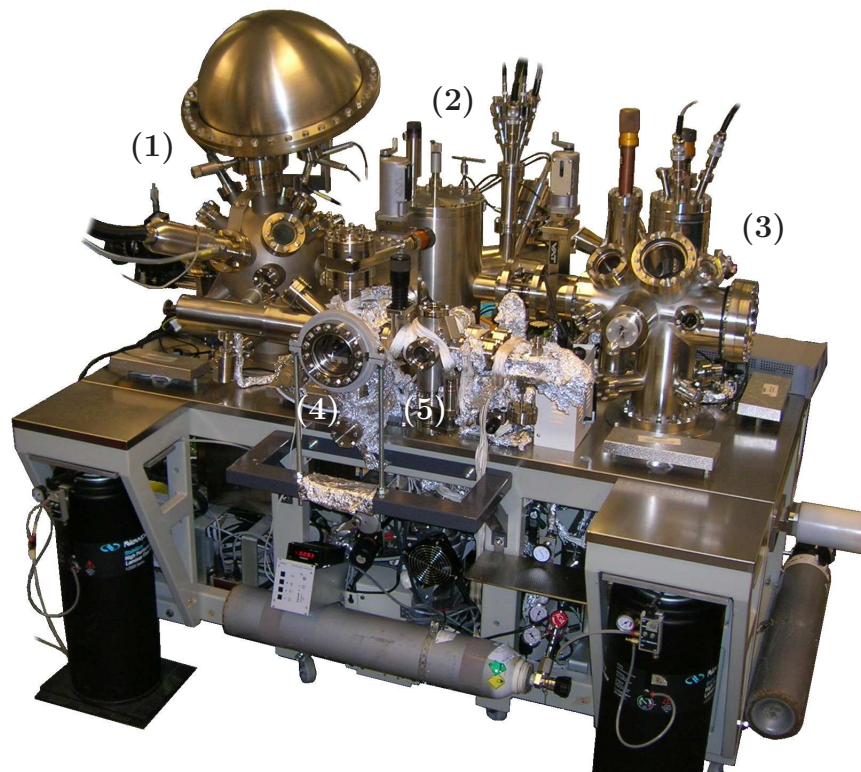
saadaan myös maadoitettua termoparin kautta, mikä on välttämätöntä mittausten kannalta. Näytteenpidin komponentteineen ja näyte #1 ovat esitettynä kuvassa 5.1.

5.2 Työssä käytetty tutkimuslaitteisto

Kaikki tutkimukset suoritettiin Tampereen teknillisen yliopiston Optoelektroniikan tutkimuskeskuksessa Pintatieteen laboratoriossa. Tyhjiössä suoritettavat kokeet ja mittaukset on tehty laboratorion Multilab-laitteistolla, joka mahdollistaa näytteen käsittelyn sekä XPS- ja STM-mittausten tekemisen tyhjiössä ilman näytteen altistumista ilmakehälle toimenpiteiden välillä.

5.2.1 Multilab-laitteisto

Laitteisto koostuu viidestä eri tyhjiökammioista, joissa voidaan suorittaa näytteen käsittelyä ja mittauksia. Lahtonen et al. ovat kirjoittaneet yksityiskohtaisen kuvauksen koko laitteiston eri osista [93]. Tämä ja seuraava kappale kuvaavat lyhyesti tämän työn kannalta oleellisen mittalaitteiston. Multilab-laitteisto on esitetty kuvassa 5.2. Laitteiston kammioihin on liitetty kaasulinjoja ja sähköisiä läpivientejä erilaisten käsittelyjen mahdollistamiseksi.



Kuva 5.2: Multilab-laitteisto: (1) analysikammio, (2) preparaatiokammio, (3) STM-kammio, (4) FEAL-kammio, (5) mikrokammio.

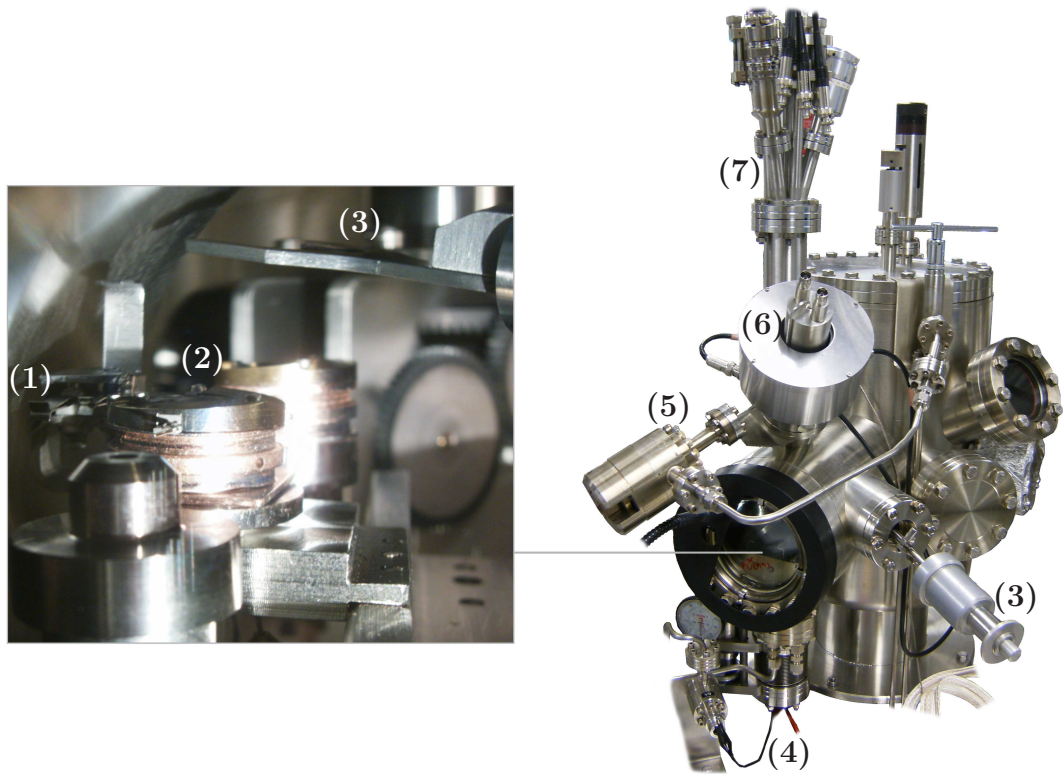
Itse mitattavia näytteitä pystytään käsittelemään tyhjiössä kappaleessa 5.1 esitettyjen näytteenpitimien avulla. Näytteet tuodaan sisään latauskammioista eli FEAL-kammioista (Fast Entry Air Lock). Näytteen sisään tuominen tapahtuu siten, että kammion tilavuus eristetään ensin muusta laitteistosta sulkemalla kammion ja muun laitteiston välissä olevat porttiventtiilit, minkä jälkeen kammio paineistetaan ilmanpaineeseen typpikaasulla, N_2 . Tämän jälkeen päädyn ikkunalaippa irrotetaan ja näytteenpidin asetetaan jollekin sille rakennetuista telineistä. Seuraavaksi ikkunalaippa asetetaan paikalleen ja latauskammio pumpataan tyhjiön paineeseen. Näytteen siirtäminen kammioista toiseen tapahtuu preparaatiokammion pyöritettävään karuselliin liitetyn kärryn avulla käyttäen siirtovarsia siirtäessä näyte kärryyn tai siitä pois. FEAL-kammioista näyte voidaan siirtää varsinaisen analyysilaitteiston kammioihin tai mikrokammioon, joka mahdollistaa kaasualtistukset painealueella tyhjiöpaineista aina ilmanpaineeseen saakka.

Staattisella ionisuihkulla sputterointia ja korkean lämpötilan lämmityksiä sekä fysikaalisia höyrystyspinnoituksia (Physical Vapor Deposition, PVD [95]) voidaan tehdä näytteelle laitteiston preparaatiokammiossa. Usein varsinaiset kaasualtistukset, kuten hapetukset, suoritetaan laitteiston analyysikammiossa, mutta tämän työn aikana analyysikammion elektronisuihkulämmitys oli poissa käytöstä, joten käytännössä kaasualtistukset tehtiin pitämällä näyte lämmityksessä preparaatiokammiossa ja päästämällä kaasu preparaatiokammioon. Myös näytteen puhdistuskäsittelyt ja muut lämmityskäsittelyt suoritetaan preparaatiokammiossa. Preparaatiokammio laitteistoinen on esitetty kuvassa 5.3.

Elektronisuihkulla lämmittäminen tapahtuu siten, että näytteen alapuolelle nostetaan filamentti, jonka läpi kulkee virta. Tämä virta on niin suuri (noin 1,5 A), että se riittää irrottamaan elektroneja termisesti filamentin pinnalta. Kun näytteen ja filamentin välille kytketään korkeaajännite, saadaan aikaan elektronisuihku, jonka korkeaenergiset elektronit törmäävät näytteeseen lämmittäen sitä.

Laitteistolla on mahdollista tehdä myös STM- eli tunnelointimikroskopiamittauksia STM-kammiossa. STM-menetelmä on hyvin herkkä ja alle nanometrinen värähdysliikkeet voivat tuhota STM-mittapään mittauksen aikana. Laitteistoa kannattelee tämän vuoksi hydrauliset jalat, jotka voidaan STM-mittausten aikana täyttää paineilmaalla. Tällä tavalla maaperän värähdysten vaikutus saadaan minimoitua. Tämän työn mittaukset liittyvät lähinnä pinnan alkuaine- ja yhdistejakaumien tutkimiseen, joten STM-menetelmää, jolla saadaan tietoa pinnan nanorakenteista, ei ole työssä hyödynnetty.

Laitteiston peruspaine on noin 10^{-10} mbar, joten tyhjiömittaukset tapahtuvat ultratyhjiöolosuhteissa. Kyseisessä tyhjiöalueessa paineen mittaukseen käytetään Multilab-laitteistossa kuumakatodimittareita. Tähän painealueeseen päästään STM- ja analyysikammioissa titaanisublimaatio- ja ionipumpun yhdistelmällä. Hieman



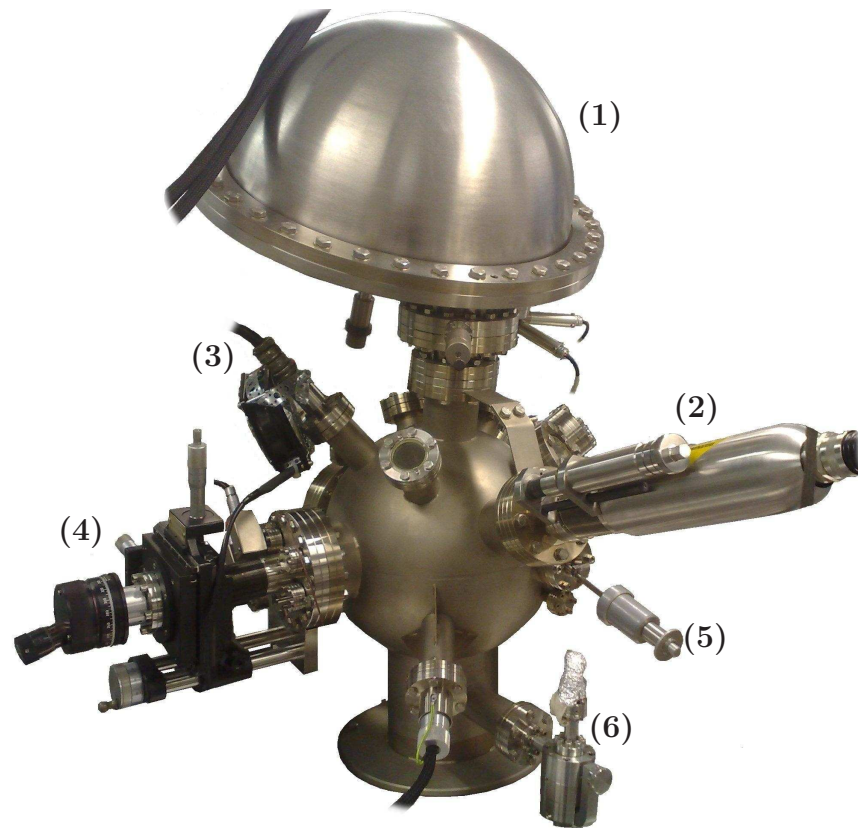
Kuva 5.3: Preparaatiokammio: (1) hahlot termoparilankoja varten, (2) näyte, (3) siirtovarsi, (4) sähköiset läpiviennit, (5) vuotoventtiili Ar-kaasulle, (6) sputterointitykki (VG Microtech AG5000), (7) PVD-höyrystin (EFM-3T).

korkeammassa paineessa toimivat FEAL- ja preparaatiokammio ovat pumppauksessa turbomolekyylipumpuilla. FEAL-kammion takalinjan jäännöskaasua pumpataan lisäksi kiertosiipipumpulla ja preparaatiokammion vastaavasti scroll-pumpulla. Tyhjiötekniisten laitteiden toimintaperiaatteita on esitetty esimerkiksi teoksessa [70].

5.2.2 XPS-laitteisto

XPS-laitteisto, jota tutkimuksissa on käytetty, sijaitsee kokonaisuudessaan analyysikammiossa. Laitteisto on nähtävissä kuvassa 5.4. Itse näyte asetetaan näytteenpidintelineeseen, joka sijaitsee kuvassa nähtävän manipulaattorin kammion sisäpuolisen osan päällä. Manipulaattorilla näyte voidaan asettaa joko mittaus-, sputterointi- tai siirtoasentoon, toisin sanoen siirtää sitä kolmessa ulottuvuudessa. Sillä voidaan myös kääntää näytettä manipulaattorin pituussuuntaisen akselin ympäri, jolloin näytteen kulma suhteessa analysaattoriin muuttuu. Tämä mahdollistaa kappaleessa 4.5.1 esitellyn ARXPS-menetelmän hyödyntämisen.

Kuvassa 5.4 oikealla näkyvä putki on kaksianodinen röntgentykki, josta saadaan kohdistettua alumiinin tai vaihtoehtoisesti magnesiumin $K\alpha$ -säteilyä näytteelle. Koska röntgensäteily on haitallista ihmiselle, analyysikammio on suunniteltu siten, ettei



Kuva 5.4: Multilab-laitteiston analyysikammio laitteistoinen; kuvassa numeroituna (1) puolipalloanalysaattori, (2) röntgentykki, (3) sputterointitykki tuulettiminen, (4) manipulaattori, (5) siirtovarsi, (6) vuotoventtiili happilinjasta kammioon

röntgensäteily läpäise merkittävässä määrin kammion seinämiä. Kun näytettä halutaan mitata, voidaan röntgentykkiä laskea lähemmäksi, jolloin säteily osuu mahdollisimman hyvin näytteelle, ja havaitaan hyvä signaali.

Vasemmalla, manipulaattorin yläpuolella on Varianin 981-2043-mallinen rasteroiva sputterointitykki. Rasteroiva, eli yksittäisillä vedoilla tietyn alueen yli pyyhkäisevä, sputterointi on hyvä menetelmä siksi, että näyte pysyy tasaisempana laajalla alueella verrattuna staattiseen sputterointiin. Syvyysprofiloinnin yhteydessä tämä on oleellista, koska sputteroinnin jälkeen ei voida tehdä minkäänlaista lämpökäsittelyä pinnan muotojen tasoittamiseksi.

Kammion yläpuolella on VG Microtechin CLAM4 MCD LNo5-mallinen puolipalloanalysaattori, jonka avulla eri energisten elektronien vuota voidaan mitata kuten kappaleessa 4.2.4 on kerrottu. Analysaattoriin on liitetty yhdeksänkanavainen monistinputkijärjestelmä, jolla elektronit havaitaan ja niiden vuo saadaan mitattua.

5.3 Suoritetut kokeet

Työssä tehtiin neljänlaisia kokeita, joiden avulla pyrittiin selittämään eri seosaineiden käyttäytymistä ja vaikutuksia näytteen pinnalla. Kokeisiin kuuluivat segregatio-, hapetus- ja jälkilämmityskokeet sekä lämmityskokeet ilmakehässä. Jokaisen valmiiksi saadun mittauksen jälkeen näyte puhdistettiin siten, että käsittelyjen aikaansaamat muutokset pinnassa poistuivat ennen seuraavaa koetta.

Kaikkien tyhjiössä tehtävien käsittelyjen aikana näytettä pidettiin preparaatiokammion sputterointipaikalla, jossa näytettä voidaan hehkuttaa noin 1100 K:n lämpötilassa lämmittämällä sitä pohjasta elektronisuihkulla. Preparaatiokammion staattinen sputterointitykki on kohdistettu siten, että samalla paikalla voidaan tehdä myös sputterointikäsittelyt puhdistuksen yhteydessä.

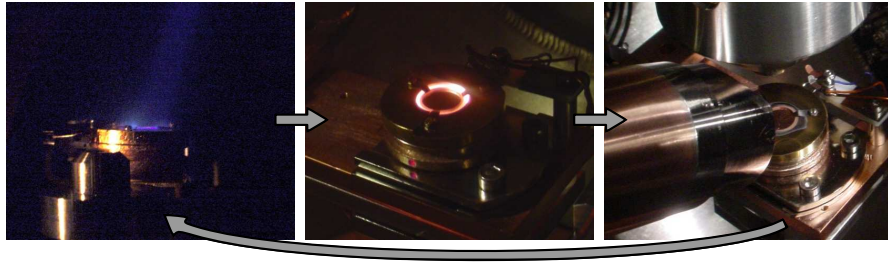
5.3.1 Näytteen puhdistus

Näyte oli puhdistettava tyhjiössä ennen jokaista koetta tai koesarjaa, jotta jokainen mittausta olisi luotettava ja hyvin toistettavissa. Toistettavuus edellyttää sitä, että ennen jokaista koetta näytteen pinnan on oltava mahdollisimman samanlainen kuin aiemmissakin kokeissa. Varsinkin tuotaessa näyte tyhjiöön ensimmäistä kertaa puhdistuskäsittelyjä vaaditaan yleensä useita, jotta alkuainekonsentraatiot pinnassa eivät muutu puhdistusten välillä.

Puhdistus tehdään sputteroimalla näytettä käyttäen AGA:n 99,9999 %:n puhtausasteista Ar-kaasua. Ionitykki oli 40 °:n kulmassa näytteen pinnan normaaliin nähden, ionien kiihdytysjännite 2,0 keV ja sputteroinnin aikainen Ar-kaasun paine kammiossa $2,7 \times 10^{-6}$ mbar. Sputterointiaika riippuu syvyydestä, jolle edellisen käsittelyn on arvioitu vaikuttavan. Tässä työssä yhden puhdistussyklin sputterointiaika on pidetty välillä 5...30 min, kun sputterointivirta on ollut noin 20...25 μA .

Sputteroinnin jälkeen pintaa hehkutetaan halutussa lämpötilassa 5 min ajan, jotta sputteroinnin aikaansaamat epätasaisuudet pinnalla saadaan tasoitettua [93]. Tässä työssä hehkutuslämpötilana on useimmissa lämmityksissä käytetty korkeintaan sitä lämpötilaa, jossa seuraava koe on ollut tarkoitus tehdä. Tällä tavalla pyrittiin varmistamaan, ettei pinnalla ole sellaista morfologiaa, jota kyseisessä lämpötilassa ei normaalisti havaittaisi. 723 K:n ja sitä matalampia lämpökäsittelyjä sisältäviä kokeita edeltävän puhdistuksen hehkutus tehtiin 723 K:n lämpötilassa, sillä kyseisen lämmityksen ei havaittu merkittävästi vaikuttavan seosaineiden segregoitumiseen.

Varsinaisen puhdistuskäsittelyn jälkeen näytteen pinnasta mitattiin XPS-spektrit, joiden perusteella pääteltiin onko puhdistuskäsittely onnistunut vai ei. Mikäli yleispektrissä havaittiin muutoksia suhteessa aiemmin mitattuun oletettavasti puhtaan pintaan, toistettiin puhdistuskäsittely. Menettely on esitetty kuvassa 5.5. Ensimmäisen puhdistuksen ollessa kyseessä toistettiin puhdistuskäsittelyjä korkeassa



Kuva 5.5: Periaatekuva puhdistuskäsittelystä. 1. näytteen sputterointi, 2. näytteen hehkutus, 3. XPS-mittaus. Sykliä toistetaan kunnes pinta on puhdistunut

lämpötilassa niin kauan, että alkuainekonsentraatiot vastasivat kahden peräkkäisen käsittelyn jälkeen hyvin toisiaan.

5.3.2 Segregaatiokokeet

Ensimmäisenä näytteelle #1 tehtiin sarja segregaatiokokeita, joiden tarkoituksena oli saada selville missä lämpötiloissa ja kuinka voimakkaasti eri seosaineet kyseisessä materiaalissa segregoituvat pintaan. Hehkutuksia tehtiin 50 K:n välein lämpötilasta 573 K lämpötilaan 1073 K. Lämmitysnopeus oli noin 3 K/s ja hehkutuksen kesto tavoitelämpötilassa 5 minuuttia. Lämmityksen jälkeen näytteen annettiin jäähtyä ilman erillistä jäähdytysjärjestelmää alle 400 K:n lämpötilaan.

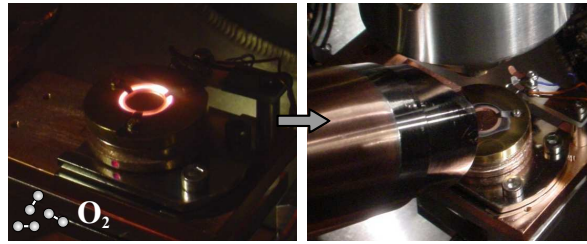
Jäähtymisen jälkeen näytteen pinnalta mitattiin yleis- ja tarkkuusspektrit ja puhdistettiin näyte. Lisäksi mitattiin XPS-spektrit sputteroidulta, hehkuttamattomalta pinnalta vertailun lähdökohdaksi. Segregaatiokokeiden syklit vastasivat kuvan 5.5 mukaista puhdistustoimenpidettä sillä erolla, että spektrit mitattiin myös sputteroinnin jälkeen toistettavuuden varmistamiseksi.

5.3.3 Hapetuskokeet

Hapettumisen alkuvaiheita tutkittiin tekemällä näytteelle #1 matalia happialtistuksia lämpötiloissa 923 K ja 723 K, jotka valittiin segregaatiokokeiden sekä aiempien tutkimusten perusteella mielenkiintoisiksi lämpötiloiksi. Lisäksi EN 1.4509 -materiaalin tutkimustulosten perusteella eräs mielenkiintoinen lämpötila olisi ollut 1073 K, mutta puhtaan molybdeenin oksidit sulavat ja höyrystyvät voimakkaasti näin korkeissa lämpötiloissa [25, s. 365], joten tässä tutkimuksessa rajoituttiin kahteen aiemmin mainittuun.

Happialtistus tehtiin päästämällä AGA:n 99,9999 %:n puhtausasteista hapetta analyysikammion vuotoventtiilistä tyhjiötilavuuteen siten, että preparaatiokammion ja analyysikammion välistä porttiventtiiliä pidettiin altistuksen ajan auki. Lisäksi altistuksen ajaksi suljettiin analyysikammion ionipumppu, jolloin tyhjiö oli pumpauksessa vain preparaatiokammion turbomolekyylipumpulla. Tällä tavalla näytet-

tä voitiin pitää preparaatiokammion näytteenkäsittelypaikalla ja pitää siten haluttu lämpötila altistuksen aikana. Kaikissa hapetuksissa tavoitepaine preparaatiokammiossa saavutettiin noin 60 s aikana.

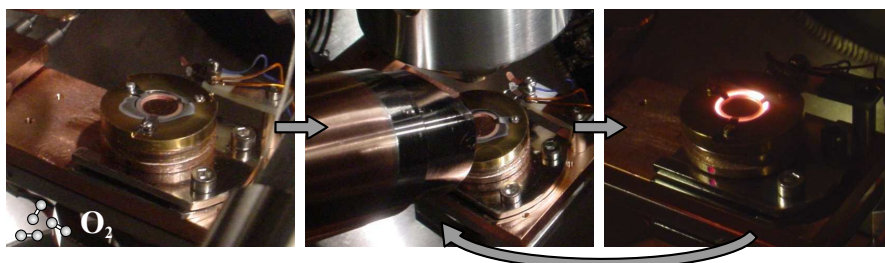


Kuva 5.6: Periaatekuva hapetuskäsittelystä. 1. näytettä pidetään hehkutuslämpötilassa ja päästetään kammioon vakiopaine happea, 2. XPS-mittaus

Lämpötilassa 723 K näytteelle tehtiin erikseen 5 L, 10 L, 30 L, 100 L ja 200 L ja lämpötilassa 923 K 10 L, 30 L ja 100 L happialtistukset. Tässä 1 L (Langmuir) vastaa altistusta $1,33 \times 10^{-6}$ mbar \times s. Kaikissa altistuksissa altistusaika pidettiin vakiona (250 s) ja altistuksen suuruutta muutettiin muuttamalla hapen painetta kammiossa. Tällä tavalla pyrittiin välttämään mahdollinen erilainen segregatio eri kokeiden aikana. Paine pidettiin vakiona säätämällä vuotoventtiilin läpi kulkevaa happivuota kokeen aikana. Näytteen jäähtyttyä alle 400 K:n lämpötilaan näytteeltä mitattiin XPS-spektrit sekä normaaliemissiokulmassa että 60 °:n kulmassa normaaliemissiokulmaan nähden. Periaate hapetuskäsittelystä on esitetty kuvassa 5.6.

5.3.4 Jälkilämmityskokeet

Jälkilämmityskokeissa näytteen #1 pinnalle tehtiin 323 K:n lämpötilassa 3000 L happialtistus, jonka oletettiin luovan saturaatiokerroksen verran oksideja pinnalle, ja mitattiin XPS-spektrit kyseiseltä pinnalta. Tämän jälkeen näytettä hehkutettiin eri aikoja eri lämpötiloissa kumulatiivisesti, eli näytettä ei puhdistettu kyseisten kokeiden välissä.



Kuva 5.7: Periaatekuva jälkilämmityskäsittelystä. 1. näytteen hapetus matalassa lämpötilassa, 2. XPS-mittaus, 3. näytteen hehkutus. Toistetaan askelia 2. ja 3.

Hapetettua näytettä lämmitettiin ensin 723 K:n lämpötilassa 5 min, 10 min ja 15 min, jolloin yhteenlaskettu aika oli 30 min. Jokaisen lämmityksen välillä mitattiin XPS-spektrit normaaliemissiokulmassa ja 30 min yhteenlasketun lämmityksen jälkeen myös 60 °:n kulmassa normaaliemissiokulmaan nähden. Vastaavat käsitteilyt tehtiin lämpötiloissa 923 K ja 1073 K. Pintaa ei sputteroitu missään välissä. Periaatekuva jälkilämmityskokeista on esitetty kuvassa 5.7.

5.3.5 Lämmityskokeet ilmakehässä

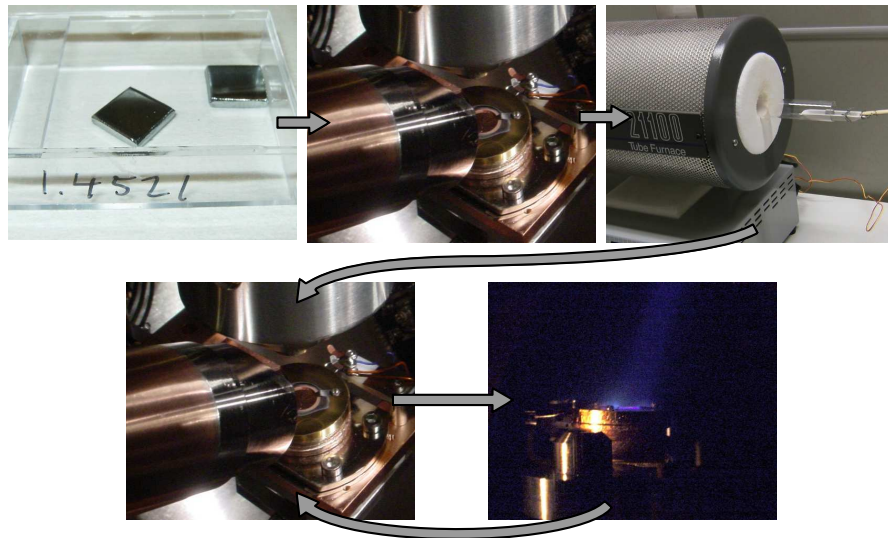
Ilmakehälämmityksiä varten tehtiin erilliset näytteet, sillä alkuperäisten näytteiden ei haluttu vahingoittuvan korkean lämpötilan suurissa happialtistuksissa. Näytteet valmistettiin leikkaamalla aluksi neliskanttiset palat samasta levystä kuin näyte #1. Tämän jälkeen palat tasoitettiin ensin hiomalla niitä 9 μm karkeuteen Al_2O_3 -lietteellä valurautalevyä vasten. Kun palat oli tasoitettu, kiillotettiin ne vielä 1 μm karkeuteen hienommalla Al_2O_3 -lietteellä kangaslevyä vasten siten, että näytteisiin saatiin peilipinta ja mikroskooppisen tasainen topografia. Käytännössä näytteisiin kuitenkin jäi yhdensuuntaisia viiltoja, jotka todennäköisesti aiheutuivat karkeammasta lietteestä jääneistä jäännepartikkeleista hionnan myöhemmissäkin vaiheissa. Tasoitukseen ja kiillotukseen käytettiin Logitech PM5-laitteistoa ja lietteessä Logitechin kalsinoitua Al_2O_3 -jauhetta [96].

Näytteet pestiin ja koottiin näytteenpitimiin vastaavasti kuin näyte #1 (kuva 5.1), mutta näytteiden koon vuoksi oli käytettävä aiemmasta poikkeavia näytteenpitimiä, joihin oli asetettava umpinainen tantaalilevy termoparin alle. Tällöin näytteet eivät olleet sähköisesti eristyksissä näytteenpitimistä ja tyhjiössä tehdyt lämmitykset kohdistuivat tantaalilevyyn ja koko näytteenpitimeen.

Tyhjiössä tehtävät puhdistukset suoritettiin kuitenkin kuten aiemmin, tosin kyseisissä puhdistuksissa lämpötilalukema saatiin nyt näytteen alapuolisesta tantaalilevystä, johon elektronisuihku kohdistui. Lämpötilalukemaa ei voida siis pitää täysin luotettavana, mutta oletetaan, että näyte puhdistui silti käsittelyissä riittävästi. Näytteiden #5 ja #6 hehkutuslämpötilat olivat vastaavasti 923 K ja 723 K, mutta aiemmin mainittujen tekijöiden vuoksi niiden pintoja ei saatu täysin vastaamaan näytteen #1 pintaa vastaavassa hehkutuslämpötilassa.

Puhdistetut näytteet tuotiin tunniksi ilmakehään, jotta niiden pinnalle saatiin todellista ilmakehän happialtistusta vastaava saturoitunut oksidikalvo. Tämän jälkeen näytteet ladattiin jälleen tyhjiöön ja mitattiin yleis- ja tarkkuusspektrit pinnoilta sekä normaaliemissiokulmassa että 60 °:n kulmassa normaaliemissiokulmaan nähden. Mittausten jälkeen näytteet tuotiin jälleen ilmakehään ja niitä lämmitettiin putkiuunissa. Näytettä #5 lämmitettiin 923 K:n ja näytettä #6 vastaavasti 723 K:n lämpötilassa 30 minuutin ajan. Lämpötilan arvot saatiin mittaamalla putkiuunissa näytteen vieressä olevan referenssimateriaalin lämpötilaa termoparin avulla. Läm-

mitysten jälkeen näytteet siirrettiin jälleen tyhjiöön mittauksia varten.



Kuva 5.8: Periaatekuva ilmakehässä lämmitetyn näytteen syvyysprofiloinnista. 1. hapetus ilmakehässä, 2. XPS-mittaus, 3. korkean lämpötilan hapetus ilmakehässä, 4. XPS-mittaus, 5. rasteroiva sputterointi. Toistetaan askelia 4. ja 5. kunnes pinnan oksidikalvo on sputteroitunut pois.

Kyseisille näytteille tehtiin syvyysprofiloinnit sputteroimalla niitä rasteroivasti analyysikammiossa ja mittaamalla spektrit tietyin väliajoin. Syvyysprofiloinnin periaate on esitetty kuvassa 5.8. Sputteroinnissa käytettiin samaa Ar-kaasua kuin puhdistuskäsittelyissä. Kaasu johdettiin analyysikammion tilavuuteen preparaatiokammion kautta, sillä analyysikammioon ei ole rakennettu erillistä vuotoventtiiliä sputterointia varten. Sputterointiaika on kyseisellä laitteistolla tantaalilevyn päälle muodostetulle 30 nanometrin Ta_2O_5 -kalvolle [97] noin 400 sekuntia sputterointivirran ollessa $7 \dots 10 \mu A$, mikä vastaa sputterointinopeutena noin 0,075 nanometriä sekunnissa. Tämän nopeuden avulla arvioitiin kutakin sputterointiaikaa vastaava syvyys näytteen pinnasta. Eri alkuaineiden ja yhdisteiden sputterointisaannot voivat olla erilaisia [89, 90], ja tämän vuoksi Ta_2O_5 :n sputterointinopeus ei todennäköisesti täysin vastaa kromin oksidien ja raudan oksidien sputterointinopeutta. Tässä työssä oletetaan, että saatu sputterointinopeus antaa kuitenkin riittävän hyvän arvon suhteessa todelliseen nopeuteen. On silti muistettava, että lasketut syvyyden arvot ovat suhteessa Ta_2O_5 :n sputterointinopeuteen.

5.4 Spektrien mittaus ja analysointi

Spektrien mittauksessa on käytetty ohjelman VGX-900 versiota 8-4-A-A ja piikkien sovituksessa CasaXPS-ohjelman versiota 2.3.15. Piikkien tunnistamiseen on käytetty CasaXPS-ohjelman omaa alkuainekirjastoa sekä lähteitä [61, 81].

Tutkimuksissa mitattiin laajan energia-alueen yleisspektrit FRR-mittausmoodilla ja pienemmän energiavälin tarkkuusspektrit FAT-mittausmoodilla, jossa analysaattorin läpäisyenergia oli 20 eV. Lisäksi työssä hyödynnettiin epäelastista sironnataustaa alkuaineiden ja yhdisteiden syvyysjakauman tutkimisessa, minkä vuoksi raudan, kromin ja hapen alueelta mitattiin yleisspektrit FAT-mittausmoodissa. Tarkkuusspektreissä askelvälinä mittauksissa on käytetty 0,1 eV:a. Siten esimerkiksi 20 eV:n energiavälin mittauksessa on saatu intensiteetti yhteensä 200:lle energian arvolle. FAT-moodissa mitatuissa yleisspektreissä askelväli oli 0,25 eV. Mittauksessa pyrittiin minimoimaan väistämättä syntyvää satunnaishajontaa mittaamalla kukin tarkkuusspektri useaan kertaan, jolloin lopullinen intensiteetti saatiin näiden keskiarvona. Analyysikammion jäännöskaasun paine mittausten aikana oli noin $1 \times 10^{-10} \dots 3 \times 10^{-9}$ mbar.

Spektreihin tehtiin pienimmän neliösumman sovitteet kullekin eri kemiallisen tilan komponentille erikseen. Jotta sovitteet olisivat luotettavia, vähennettiin spektreistä ensin epäelastisesti sironneista elektroneista ja muista tekijöistä aiheutuva taustaintensiteetti. Taustanvähennys on suoritettu useimmissa tapauksissa käyttäen Shirley-funktiota ja joissakin tapauksissa, kuten Si 2p-piikissä lineaarista taustanvähennysfunktiota. Synteettiset piikit sovitettiin käyttämällä Gauss–Lorentz-muotoisia käyriä muokaten parametreja siten, että sovitteet vastasivat mahdollisimman hyvin mitattuja piikkejä tai mahdollisista puhtaista referenssinäytteistä mitattuja piikkejä. Piikkien sovituksesta on kerrottu lisää muun muassa CasaXPS-ohjelman ohjeissa [98].

Spektrien mittauksessa pienet potentiaalin muutokset mittalaitteistossa voivat aiheuttaa epätarkkuutta energia-asteikolla. Tämän vuoksi mitatut spektrit kalibroidiin siten, että energia-asteikolla metallisen raudan $2p_{3/2}$ -elektronien sidosenergia vastasi energiaa 707,0 eV. Teräsnäytteillä on hyödyllistä valita tämä piikki käytettäväksi kalibrointiin siksi, että se on useimmiten kaikkein luotettavimmin näkyvillä ja se havaitaan käytännössä kaikkein intensiivisimpänä syvemmissä kerroksissa. Niissä mittauksissa, joissa metallisesta raudasta havaittava intensiteetti oli liian pieni luotettavaan kalibrointiin, käytettiin samaa siirtymää kuin mahdollisimman läheisenä ajankohtana havaituissa mittauksissa, joissa kyseisen piikin intensiteetti oli voimakas.

Syvyysjakauman arviointiin epäelastisella sironnataustalla käytettiin kyseistä menetelmää varten suunniteltua QUASES-ohjelmistoa [85]. Mitattuja Fe 2p-, Cr 2p- ja O 1s-piikkien laajan energia-alueen tarkkuusspektrejä vastaavat laskennalliset käyrät saatiin käyttämällä ohjelmistopakettin “Generate”-ohjelmaa. Referenssispektreinä käytettiin aiemmin mitattuja spektrejä puhtailta ja oksidoituneilta Fe- ja Cr-pinnoilta [32]. Lähteessä [32] on myös taulukoitu käytettyjä arvoja suhteellisille epäelastisen sironnan vuorovaikutusaloille ja epäelastisille vapaamatkoille ruostu-

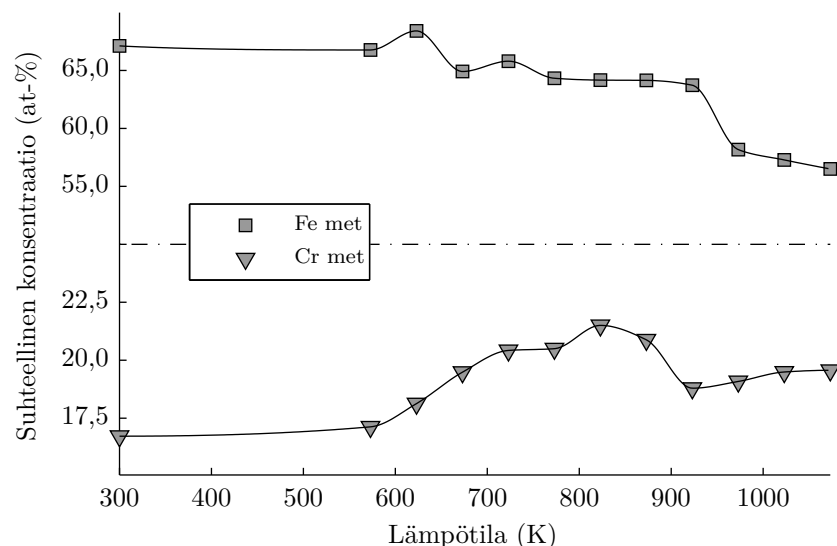
mattoman teräksen tapauksessa. Laskennalliset käyrät tehtiin asettamalla morfologiaparametrit siten, että käyrä vastasi mahdollisimman tarkasti mitattua spektriä. Metallisille komponenteille käytettiin mallina aktiivisen substraatin ja oksideille passiivisen substraatin morfologialuokkaa [85, ss. 68–72].

6. TUTKIMUSTULOKSET

Tässä kappaleessa on esitetty työn keskeiset tutkimustulokset. Tulokset koostuvat eri alkuaineiden pintakonsentraatioista eri olosuhteiden funktiona. Pintakonsentraatiot on tulkittu mitatuista XPS-tarkkuusspektreistä. Lisäksi kyseisten tulosten perusteella on esitetty tulkintoja pinnalla ja oksidikerroksessa tapahtuvista prosesseista. Tietyissä tapauksissa tutkimustuloksia on verrattu Pintatieteen laboratoriossa tutkittulle molybdeenittömälle EN 1.4509 -teräslajille saatuihin tuloksiin. Tutkimuksissa FRR-moodilla mitatut yleisspektrit ovat esitettynä liitteessä A. FAT-moodilla mitattuja 723 K:n matalan happialtistuksen tarkkuusspektrejä on esitetty liitteessä B ja vastaavasti 923 K:n happialtistuksen spektrejä liitteessä C. Liitteessä D on esitettynä jälkilämmityskokeissa mitattuja tarkkuusspektrejä.

6.1 Lämmityksen vaikutus pinnan koostumukseen

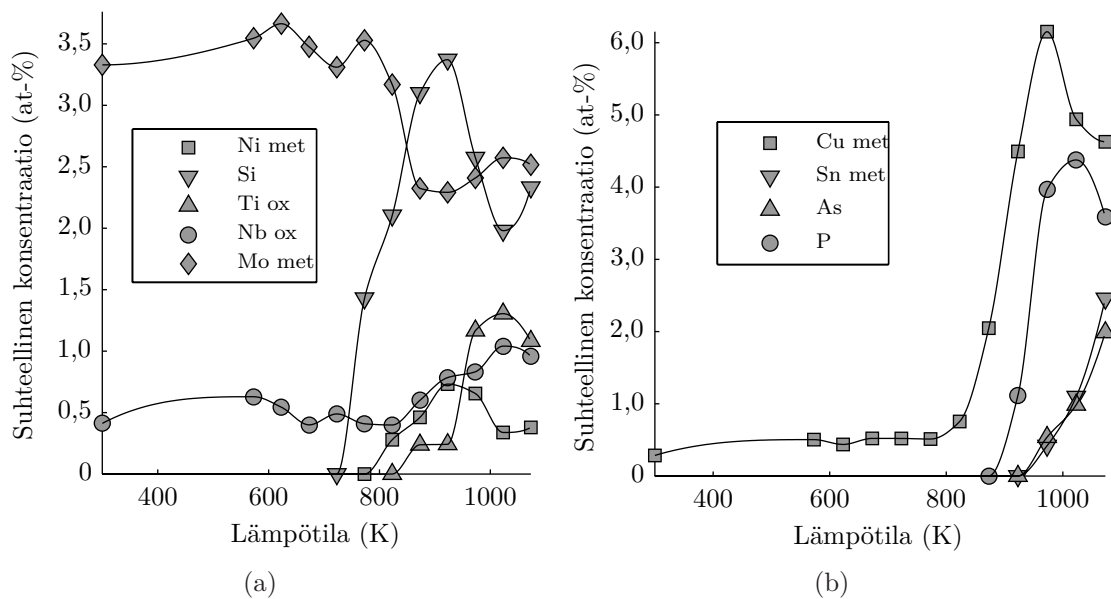
Segregaatiokokeissa havaittiin useimpien seosaineiden segregoituvan materiaalin pinnalle, kun näytteen lämpötilaa nostettiin riittävästi. Raudan ja kromin pintakonsentraatiot lämpötilan funktiona on esitetty kuvassa 6.1. Kromin segregaatio voimistui jatkuvasti lämpötilan kasvaessa pintakonsentraation kasvaessa 300 K:n lämpötilassa



Kuva 6.1: Näytteen #1 pinnalta mitattujen XPS-spektrien perusteella saadut pintakonsentraatiot raudalle ja kromille näytteen hehkutuslämpötilan funktiona.

havaitusta 16,5 at-%:sta noin 21,5 at-%:iin 823 K:n lämpötilassa, minkä jälkeen konsentraatio laskee hieman. Fe-pitoisuuden havaitaan selvästi laskevan hehkutuslämpötilan funktiona. 300 K:n lämpötilassa raudan osuus pinnalla oli noin 67 at-% ja 1073 K:n lämpötilassa noin 56,5 at-%. Voimakkain lasku havaitaan lämpötilavälillä 923...973 K pitoisuuden vähentyessä noin 5 at-%. Kromin segregoituminen raudan pinnalle on yleisesti tunnettu ilmiö ruostumattomissa teräksissä. Kromin rikastuminen ruostumattoman teräksen pinnalla noin 873 K:n lämpötilassa johtaa optimaalisen, kromirikkaan passiivikalvon syntyyn [99]. Sekä raudan että kromin pintakonsentraatioiden väheneminen korkeissa lämpötiloissa on selitettävissä tiettyjen seosaineiden voimakkaammalla segregaatiolla.

Pienen osuuden seosaineiden pintakonsentraatiot hehkutuslämpötilan funktiona on esitetty kuvassa 6.2. Sputteroidulla pinnalla havaitaan molybdeenin sen sisäfaasissa olevaa osuutta suurempi määrä. Myös niobiumin määrä on oletettua suurempi. Pienillä, noin 1 at-%:n konsentraatioilla on kuitenkin otettava huomioon, että epätarkkuus korostuu piikkejä sovitettaessa, koska kohina suhteessa mitattuun intensiteettiin on suurempi. Lämpötiloissa 773...973 K havaitaan useimpien seosaineiden määrän kasvu pinnalla. Merkittävimpiä näistä ovat Cu, Si ja P. Vähemmän merkittävä pintakonsentraation kasvu nähdään alkuaineilla Ni, Ti, Sn ja As. Nb:n määrä ei merkittävästi muutu ja Mo vähenee hieman lämmitysten edetessä.



Kuva 6.2: Näytteen #1 pinnalta mitattujen XPS-spektrien perusteella saadut pintakonsentraatiot pienemmän osuuden seosaineille näytteen hehkutuslämpötilan funktiona.

Kuparin määrän kasvu voi selittyä osittain näytteenpitimestä irtoavan kuparin kulkeutumisella näytteen pinnalle. Tästä aiheutuvaa osuutta havaitussa kuparin

rin määrässä on kuitenkin vaikea arvioida, joten oletetaan, että mitattu tulos on suuntaa-antava kuparin käyttäytymiselle itse näytteessä. Piin havaitaan segregoituvan pintaan 773 K:n lämpötilassa, mutta sovituksen epätarkkuus voi olla merkittävä, sillä havaittu piikki on hyvin pieni transition matalan vuorovaikutusalan [100] ja siten matalan sensitiivisyyskertoimen vuoksi. Ennen varsinaisen lämmityssarjan aloittamista havaittiin 1073 K:ssä lämmitetyllä näytteellä hieman suuremmat tinan ja arseenin konsentraatiot pinnassa. Tämä voi selittyä sillä, että niiden konsentraatiot ovat hyvin pieniä tutkitussa materiaalissa, mistä aiheutuu köyhtymistä pinnan läheisyydessä lämmitysten ja puhdistusten edetessä.

Niobiumin segregoituminen on ollut merkittävästi voimakkaampaa aiemmissa kokeissa vastaavan molybdeenittömän EN 1.4509 -materiaalin pinnalla. Näissä kokeissa Nb:n on havaittu saavuttavan jopa 6 at-%:n suhteellisen konsentraation, kun nyt määrä pinnalla oli kaikkien lämmitysten aikana luokkaa 0,5...1 at-%. Ei voida tosin sanoa varmaksi, johtuuko tämä sekundääristen faasien voimakkaammasta tai heikommasta muodostumisesta tai jostakin vastaavasta mittaamattomissa olevasta tekijästä. Niobiumia ei havaittu ollenkaan metallisessa muodossa, vaan oksidoituneena eri hapetusasteilla. Tämä on selitettävissä Nb:n voimakkaalla taipumuksella sitoutua sisäfaasin hiileen, happeen ja typpeen. Myös pinnalla olevat epäpuhtaudet sitoutuvat mahdollisesti ensisijaisesti niobiumiin.

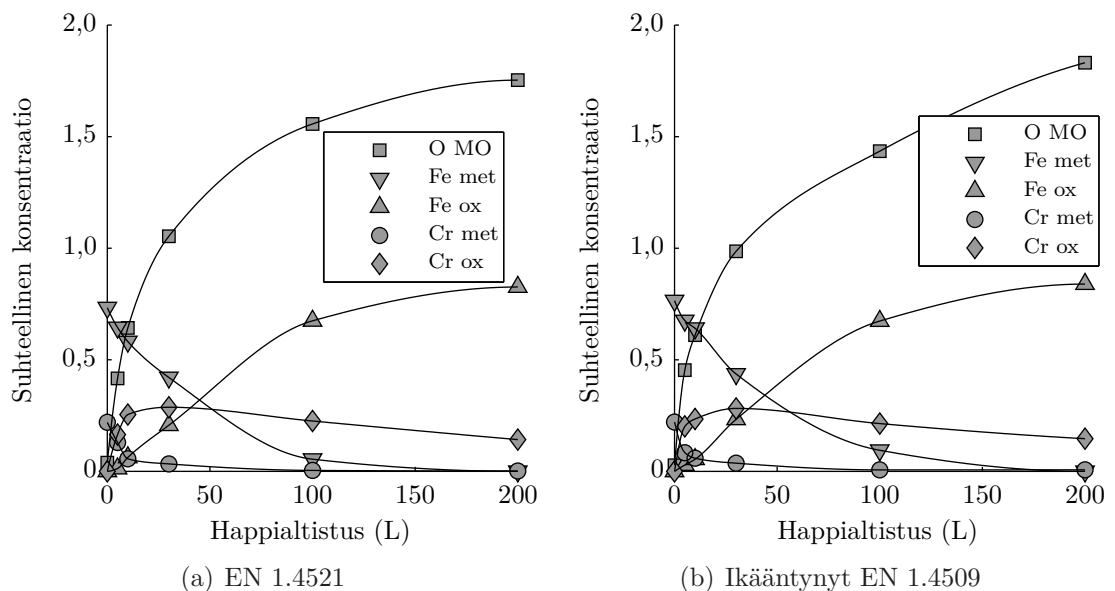
Molybdeenin määrä pinnassa vähenee ainoana seosaineena koko lämmitysalueella. Tämä viittaa siihen, että Mo ei segregoidu pintaan vaan jää korkeissa lämpötiloissa muiden seosaineiden peittoon. Tämä on yhdenmukainen havainto laskennallisten tulosten kanssa, joiden mukaan useimmat tutkittavan materiaalin transitiometalli-seosaineet segregoituvat voimakkaammin Fe-pinnalle [10]. Matalammissa lämpötiloissa havaitaan yllättävän suuri määrä molybdeeniä, mikä on osittain selitettävissä sen alhaisella sputterointisaannolla. Puhtaan molybdeenin sputterointisaanto, Y_{Mo} , on 45 °:n sputterointikulmalla ja 2,0 keV:n kiihdytysjännitteellä noin 3,042, kun taas raudalle ja kromille vastaavat saannot ovat $Y_{Fe} = 3,897$ ja $Y_{Cr} = 3,825$ [90]. Näillä oletuksilla yhtä pinnalta irtoavaa Mo-atomia vastaa siten noin 1,3 Fe- tai Cr-atomia. Sputteroinnin yhteydessä Mo siis rikastuu pintaan muun muassa raudan ja kromin preferentiaalisen sputteroitumisen vuoksi [36]. Sputterointisaantojen perusteella ei voida tehdä tarkkaa analysointia rikastumisen asteesta, sillä ilmoitetut saantojen arvot on laskettu puhtaille alkuaineille. Havaittu molybdeenin määrä pinnalla (noin 3,5 at-%, kuva 6.2) on kolminkertainen sisäfaasin konsentraatioon (1,17 at-%, kappale 5.1) nähden. Ilmoitetut Mo-pitoisuudet voivat siis vastata jopa noin kolminkertaista määrää suhteessa puhtaaseen sputteroitettavaan pintaan.

6.2 Hapetuksen vaikutus pinnan koostumukseen

Kappaleissa 6.2.1 ja 6.2.2 esitellään tutkimustulokset liittyen hapetuksen alkuvaiheisiin tutkitun materiaalin pinnalla lämpötiloissa 723 K ja 923 K. Näiden kappaleiden tuloksissa on laskettu seosaineiden mitatut konsentraatiot jaettuna muiden alkuaineiden paitsi hapen konsentraatiolla. Tällä tavalla kasvava hapen määrä ei vaikuta seosaineiden pitoisuuksiin kuvaajissa, vaan havaittu pitoisuuden väheneminen aiheutuu signaalin vaimenemisesta, joka puolestaan johtuu oksidikerroksen kasvusta.

6.2.1 Hapettumisen alkuvaiheet 723 K:n lämpötilassa

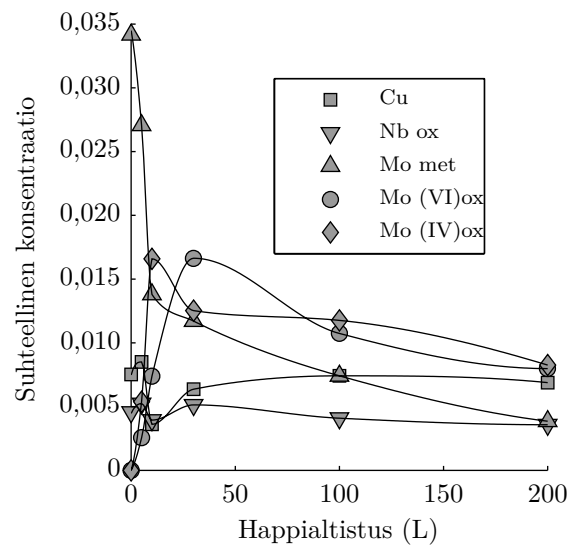
Segregaatiokokeiden perusteella lämpötilavälillä 300...723 K ei havaittu merkittäviä seosaineiden pintakonsentraatioiden muutoksia. Mikäli hapettumisessa havaitaan muutoksia suhteessa vastaavaan molybdeenittömään teräkseen, niiden voidaan siis olettaa aiheutuvan nimenomaan molybdeenin läsnäolosta. Kun näytteelle tehtiin happialtistuksia 723 K:n lämpötilassa, hapettumisen alkuvaiheiden havaittiin kuitenkin olevan hyvin samanlaista kuin vastaavan ikääntyneen molybdeenittömän EN 1.4509 -teräksen. Ikääntynyt vertailunäyte toimii tässä tapauksessa hyvin, sillä myös näytteelle #1 tehdyt puhdistuskäsittelyt ikäännyttävät materiaalia. Hapen, raudan ja kromin pintakonsentraatiot vastasivat toisiaan 5...200 L:n altistuksilla lähes täysin. Alkuainekonsentraatioista on piirretty kuvaajat happialtistuksen funktiona kuvassa 6.3. Kuvaajien yhtäläisyyksien perusteella voidaan päätellä, ettei



Kuva 6.3: Pääseoskomponenttien pintakonsentraatiot 723 K:n lämpötilassa happialtistuksen funktiona. Konsentraatiot on laskettu jakamalla seosaineen pitoisuus muiden paitsi hapen pitoisuuksien summalla.

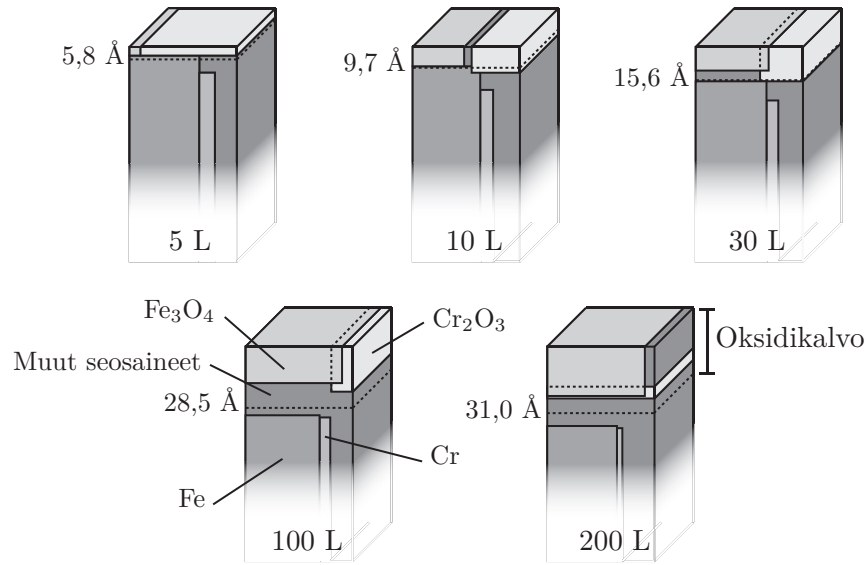
molybdeeni vaikuta merkittävästi hapettumisen kinetiikkaan 723 K:n lämpötilassa hapettumisen alkuvaiheissa.

Muiden seosaineiden pintakonsentraatiot 723 K:n hapetuksista ovat nähtävissä kuvassa 6.4. Alle 0,5 %:n seosaineiden pitoisuudet voivat sisältää huomattavasti virhettä, sillä sovitettavien piikkien kohinan suhde intensiteettiin oli suuri. Seosaineiden hapettumisesta on merkittävää huomata molybdeenin tetravalenttisen oksidin määrän huomattava kasvu hapetuksen alkuvaiheissa. Tämän jälkeen havaitaan merkittävämpi heksavalenttisen oksidin kasvu. Molempien oksidien määrä vähenee hapetuksen jatkuessa, mikä viittaa niiden peittymiseen pääasiassa raudan oksideilla.



Kuva 6.4: Näytteen #1 pienen konsentraation seoskomponenttien pintakonsentraatiot 723 K:n lämpötilassa happioltistuksen funktiona. Konsentraatiot on laskettu jakamalla seosaineen pitoisuus muiden paitsi hapen pitoisuuksien summalla.

Epäelastisen sirontataustan analysoinnilla saatiin tietoa raudan ja kromin sekä niiden oksidien syvyysjakaumasta. Koko oksidikerroksen paksuus on saatu käyttämällä Fe_3O_4 -tyyppistä spinellioksidia referenssinä asettamalla hapen määrä 100 %:iin suhteessa referenssin hapen määrään ja etsimällä syvyys, jolle laskennallinen referenssispektrin hapen piikki ja sen sirontatausta vastasivat mitattua. Nämä arvot on merkitty kuvaan 6.5, jossa on esitetty myös havainnollistavat palkit raudan ja kromin jakaumasta eri syvyyksillä. Sirontatausta-analyysin perusteella saadut kvantitatiiviset arvot, joiden pohjalta kuvat on tehty, on merkitty taulukkoon 6.1. Taulukossa on ilmoitettu metallikationien keskimääräinen pitoisuus saadulla syvyydellä oksidissa sekä metalliatomien keskimääräinen pitoisuus ja syvyysjakauma metallifaasissa. Lisäksi taulukkoon on merkitty Cr^{3+} -kationien suhteellinen osuus koko oksidikerroksessa, kun oletetaan oksidin koostuvan pääasiassa spinelli-tyyppisistä yhdisteistä. Kuvasta 6.5 havaitaan, että hapetuksen edetessä raudan oksidit kasvavat kromin



Kuva 6.5: Näytteen #1 lämpötilassa 723 K hapetetun pinnan syvyysjakauma eri happialtistuksilla. Kuvaan on merkitty arvot oksidikerroksen paksuudelle sekä havainnollistavat palkit raudan ja kromin jakaumille eri syvyyksillä.

Taulukko 6.1: Sironataustan analysoinnista saadut pitoisuudet ja syvyysjakaumat 723 K:n lämpötilan happialtistuksissa näytteelle #1. Yksiköllä at/nm^3 merkitään tiheyttä atomeissa tai ioneissa kuutionanometriä kohden. M^{n+} tarkoittaa metallikationia oksidirakenteessa.

Altistus	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	Cr^{3+}	Cr^{3+}/M^{n+}	Fe^0	Cr^0
5 L	0...4 Å 4,0 at/nm^3	0...4 Å 37,2 at/nm^3	63,2 %	4...∞ Å 55,2 at/nm^3	12...∞ Å 12,1 at/nm^3
10 L	0...9 Å 19,4 at/nm^3	0...12 Å 18,6 at/nm^3	56,7 %	9...∞ Å 53,5 at/nm^3	20...∞ Å 10,0 at/nm^3
30 L	0...11 Å 27,4 at/nm^3	0...16 Å 16,5 at/nm^3	41,8 %	16...∞ Å 56,0 at/nm^3	23...∞ Å 9,2 at/nm^3
100 L	0...17 Å 36,3 at/nm^3	0...21 Å 8,3 at/nm^3	15,0 %	32...∞ Å 58,6 at/nm^3	33...∞ Å 8,3 at/nm^3
200 L	0...23 Å 36,7 at/nm^3	17...22,5 Å 41,4 at/nm^3	18,1 %	37...∞ Å 55,2 at/nm^3	36...∞ Å 4,2 at/nm^3

oksidien päälle. Lisäksi raudan ja kromin oksidien alle jää mahdollisesti ohut kerros muiden metallien oksideja. Tämän kerroksen voidaan kuvan 6.4 perusteella päätellä koostuvan pääasiassa molybdeenin ja niobiumin oksideista.

Molybdeenin ja niobiumin tapauksessa spektreissä havaittiin useita piikkejä, jotka häitäsivät syvyysjakauman analysointia. Mo 3p- ja Nb 3p-piikkien (sidosenergioilla 412...394 eV ja 376...361 eV) tapauksessa näitä piikkejä olivat Al:n $K\beta$ -

säteilyn synnyttämä satelliittipiikki O 1s-transitiolle (noin 460 eV) ja useissa tapauksissa sputteroinnin yhteydessä pinnalle jäävästä argonista aiheutuva Ar 2s-piikki (noin 320 eV). Mo 3d- ja Nb 3d-piikkien (231...228 eV ja 205...202 eV) tapauksessa Fe:n ja Cr:n matalan energian transitioiden sirontataustat vaikuttavat kyseisellä sidosenergia-alueella. Lisäksi mahdollisesti havaittava C 1s- (noin 285 eV) ja monissa tapauksissa havaittavat Ar 2p-piikit (244...242 eV) häirtasivat analysointia. Tarkkuuden puutteen vuoksi molybdeenille ja niobiumille ei tehty sirontataustaan pohjautuvaa syvyysjakauman analyysiä.

Hapetuskokeissa alkuaineiden ja yhdisteiden syvyysjakaumaa voidaan arvioida myös hyödyntämällä ARXPS-menetelmää. Normaalisissa mittaussäilytyksissä analysaattorin linssisysteemi sijaitsee kohtisuorasti näytteen pintaan nähden, joten näytteen kulmaa muuttamalla suurempi osa signaalista havaitaan ulommista kerroksista näyttää (kappale 4.5.1). Jos näytteen pinnan ajatellaan koostuvan alkuainekerroksista, jotka esiintyvät materiaalin syvyys suunnassa ohuina kaistaleina, saadaan kunkin kaistaleen sijainnista tietoa tarkastelemalla normaaliemissiokulmassa ja 60 °:n emissiokulmassa mitattujen spektrien intensiteettien suhteita. Mikäli 60 °:n kulmassa mitatun signaalin intensiteetti I_{60} on suurempi kuin normaaliasennossa mitatun signaalin intensiteetti I_0 , eli $I_{60}/I_0 > 1$, tarkasteltavan alkuaineen jakauma on painottunut lähelle näytteen uloimpia pintakerroksia. Mikäli taas $I_{60}/I_0 < 1$, alkuaine sijaitsee syvemmällä materiaalissa. Kun $I_{60}/I_0 \approx 1$, tutkittava alkuaine on jakautunut syvyys suunnassa tasaisesti tai sijaitsee mahdollisesti useassa kerroksessa. Tämä arviointimenetelmä ei ole tarkka, sillä oletukset ohuista kaistaleista eivät päde yleisesti. Menetelmää hyödyntämällä voidaan kuitenkin saada kelvollinen arvio syvyysjakaumista.

Arvioimalla raudan ja kromin syvyysjakaumia ARXPS-menetelmän avulla havaittiin, että kromin oksidit painottuvat ulommaisiiin pintakerrokseen hyvin matalilla, 5 L ja 10 L, happialtistuksilla. 100 L:n ja tätä korkeammilla happialtistuksilla Cr₂O₃-kerroksen signaali havaittiin syvemmistä kerroksista. Raudan oksidit painottuivat uloimpiin pintakerrokseen 10 L ja 30 L happialtistuksilla jakauman tasoituessa yhtenäisemmäksi kerrokseksi altistuksen kasvaessa yli 100 L:n. Nämä ja yllä esitetyt sirontatausta-analyysin tulokset tukevat monien tutkimusryhmien tuloksia siitä, että raudan oksidit kasvavat hapetuksen alkuvaiheissa syntyvän kromioksidin päälle raudan tehokkaamman diffuusion vuoksi [33, 50, 101]. ARXPS-tulokset tukevat sirontatausta-analyysissä saatua havaintoa siitä, että oksidikerroksessa suurin osa muista kuin kromin ja raudan okseista jää todennäköisesti tässä lämpötilassa lähelle metallin ja oksidin rajapintaa.

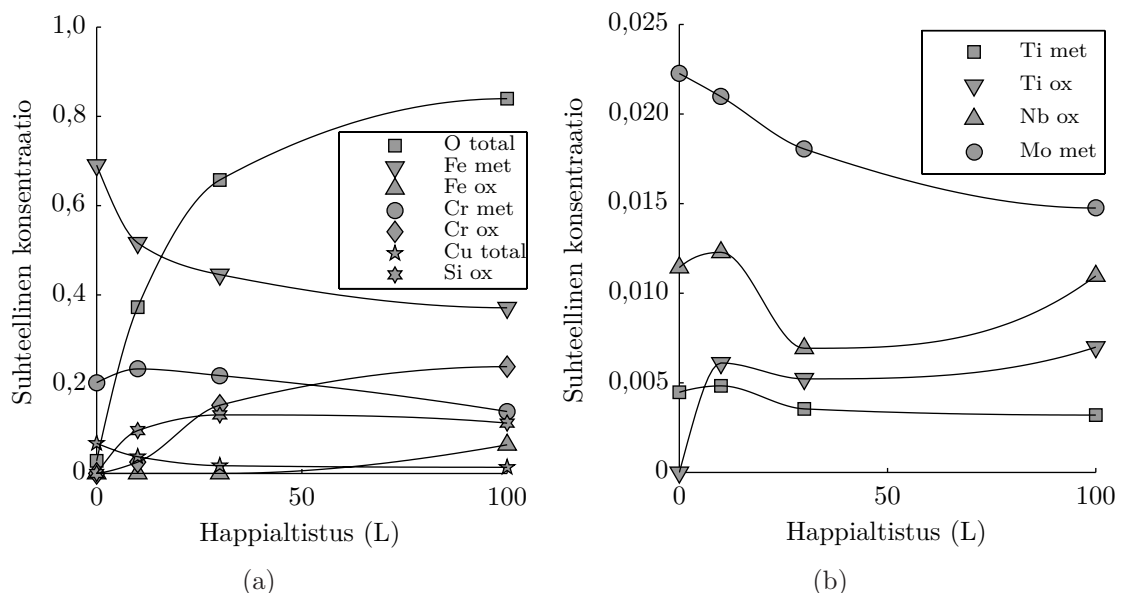
ARXPS-tulosten perusteella metallinen molybdeeni havaitaan suuremmilla happialtistuksilla ulommissa kerroksissa kuin rauta tai kromi. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että molybdeenistä hapettuu suhteessa huomattavasti pienempi osa

kuin raudasta tai kromista, mikä johtaa sen suhteelliseen rikastumiseen oksidikalvon alapuolella. Molybdeenin tetravalenttia oksidia havaittiin uloimmissa pintakerroksissa hapetuksen alkuvaiheissa 5 L ja 10 L hapetuksissa, minkä jälkeen se hautautui muiden oksidien alle. Molybdeenin heksavalentin oksidin havaittiin sen sijaan jakautuneen syvyysuunnassa tasaisemmin ja useimmilla happialtistuksilla rikastuneena hieman pinnalle. Tämän tuloksen ja kuvan 6.4 kuvaajan perusteella voidaan todeta, että 723 K:n lämpötilassa oksidikerroksen sisäosa sisältää MoO_2 - ja ulompi osa MoO_3 -tyyppisiä oksideja. Vastaavia tuloksia on raportoitu sähkökemiallisesti passivoituille molybdeenin sisältäville ruostumattomille teräksille [34].

6.2.2 Hapettumisen alkuvaiheet 923 K:n lämpötilassa

923 K:n lämpötilassa havaitaan useita merkittäviä muutoksia pinnan hapettumisessa 723 K:n hapetuslämpötilaan nähden. Pinnalle segregoituu tässä lämpötilassa kuvan 6.2 mukaisesti uusia seosaineita, joista selkeimmin havaitaan Si ja Cu. Varsinkin Si voi vaikuttaa merkittävästi hapettumiseen. Epäpuhtaudet kuten Sn, As ja P eivät segregoidu merkittävässä määrin pinnalle tässä lämpötilassa, mikä helpottaa analysointia merkittävämpien seosaineiden osalta.

Kuvassa 6.6 on esitetty eri seoskomponenttien pintakonsentraatiot 923 K:n hapetuksissa happialtistuksen funktiona. Merkittäviä muutoksia ovat segregaatoin edesauttama piin oksidin voimakas kertyminen pinnalle, matalampaa lämpötilaa pienempi hapen konsentraatio pinnassa sekä se, että molybdeenin ei havaita hapettu-



Kuva 6.6: Seoskomponenttien pintakonsentraatiot 923 K:n lämpötilassa happialtistuksen funktiona. Konsentraatiot on laskettu jakamalla seosaineen pitoisuus muiden paitsi hapen pitoisuuksien summalla.

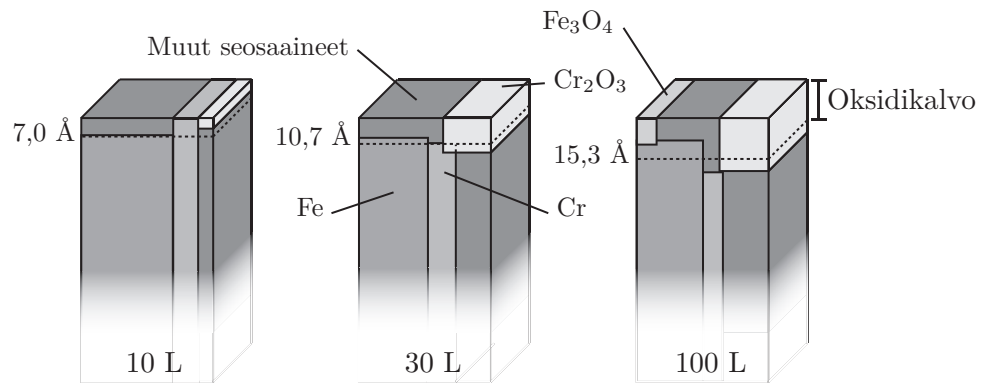
van tässä lämpötilassa matalilla happialtistuksilla ollenkaan. Vertailua vastaavaan EN 1.4509 -teräkseen ei ole tässä tapauksessa tehty, sillä pienetkin erot tiettyjen seosaineiden, kuten Si:n, pitoisuudessa vaikuttavat hapettumiseen merkittävästi. Näin ollen pelkän molybdeenin vaikutuksen tarkka analysointi ei ollut mahdollista.

ARXPS-menetelmää hyödyntämällä havaitaan, että I_{60}/I_0 on hapelle matalalla 10 L:n happialtistuksella huomattavasti pienempi kuin 723 K:n lämpötilassa. Happi on siis jakautunut syvemmälle näytteeseen kuin matalammassa lämpötilassa, mikä on selitettävissä sen tehostuneella diffuusiolla sisäfaasin suuntaan. Toisaalta 100 L:n happialtistuksella I_{60}/I_0 ei ole merkittävästi muuttunut ja on vastaavasti hieman suurempi kuin 723 K:n lämpötilassa. Hapen jakauma syvyys suunnassa ei siis muutu merkittävästi, vaan sen pitoisuus kullakin syvyydellä kasvaa samassa suhteessa. Useimpien muidenkin seosaineiden havaitaan jakautuvan tasaisemmin syvyys suunnassa kuin 723 K:n hapetuksissa 10...100 L altistuksilla, eikä jakautuminen muutu happialtistuksen funktiona yhtä merkittävästi. Piin oksidin voimakkaan kasvun havaitaan kuitenkin painottuvan selkeästi uloimpiin pintakerroksiin.

Kuvan 6.6 mukaisesti kromin hapettuminen käynnistyy hitaammin kuin matalammassa lämpötiloissa. Tämä johtuu piin preferentiaalisesta hapettumisesta kromioksidia stabiilimmaksi piioksidiksi. Niobiumia tulee pinnalle hieman matalampia lämpötiloja merkittävämpi määrä, mikä on odotettavissa oleva tulos segregatioko-keidenkin perusteella. Stabiiloivista aineista myös titaania havaitaan. Molybdeenin signaali vaimenee odotetusti kromin, mangaanin (ei piirretty kuvaajaan) ja piin oksidien kasvaessa näytteen pinnalle. Raudan hapettuminen on vähäistä, mikä voidaan selittää muiden seosaineiden voimistuneella diffuusiolla korkeammassa lämpötilassa.

Epäelastisen sirontataustan analyysi ei ole yhtä tarkka 923 K:n kuin 723 K:n tapauksessa, sillä oletus tasaisesta happikerroksesta ei päde yhtä hyvin, kuten ARXPS-tuloksista tulkittiin. Kuvaan 6.7 on kuitenkin merkitty sirontataustaa kohtalaisesti vastaava syvyysjakauma hapelle. Vastaavat jakaumat raudalle ja kromille on merkitty taulukkoon 6.2. Cr^{3+} -osuus oksidin kationeista on laskettu vastaavasti kuin taulukossa 6.1. Myöskään oletus pääasiassa spinelleistä koostuvasta oksidikerroksesta ei ole yhtä tarkka kuin 723 K:n tapauksessa muun muassa piin oksidien läsnäolon vuoksi.

Verratessa 723 K:n tapaukseen 923 K:n hapetuksessa havaitaan kromioksidin merkittävämpi kasvu pintakerroksissa, sillä sen osuus oksidikerroksessa kasvaa vielä 200 L:n happialtistuksella. Lisäksi havaitaan metallisen kromin lievempi köyhtyminen oksidikerroksen alapuolella. Vastaavasti raudan oksidoituminen on paljon vähäisempää, koska muiden seosaineiden segregatio ja diffuusio on voimakkaampaa ja stabiilimpien oksidien synty siten mahdollista. Oksidikerros pinnassa ei ole välttämättä yhtä yhtenäinen kuin 723 K:n hapetuksessa, mutta tätä ei voida arvioida tarkasti, koska tiedot muiden oksidien, esimerkiksi piioksidin ja mangaanioksidin,



Kuva 6.7: Näytteen #1 lämpötilassa 923 K hapetetun pinnan syvyysjakauma eri happialtistuksilla. Kuvaan on merkitty arvot oksidikerroksen paksuudelle sekä havainnollistavat palkit raudan ja kromin jakaumille eri syvyyksillä.

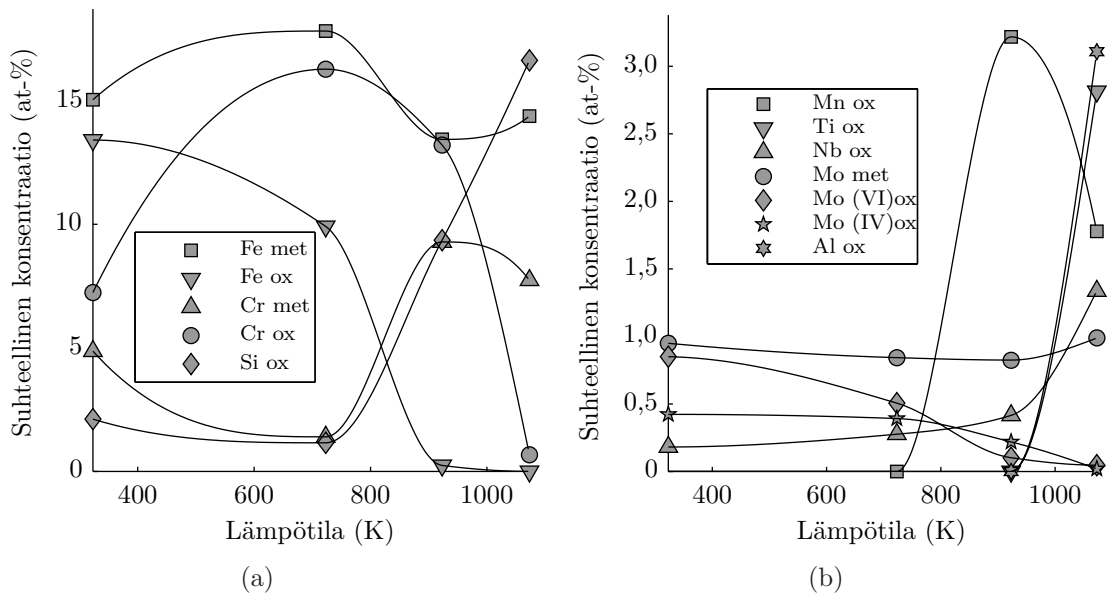
Taulukko 6.2: Sironataustan analysoinnista saadut pitoisuudet ja syvyysjakaumat 923 K:n lämpötilan happialtistuksissa näytteelle #1. Yksiköllä at/nm^3 merkitään tiheyttä atomeissa tai ioneissa kuutionanometriä kohden. M^{n+} tarkoittaa metallikationia oksidirakenteessa.

Altistus	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	Cr^{3+}	Cr^{3+}/M^{n+}	Fe^0	Cr^0
10 L	-	0...4 Å 5,0 at/nm^3	7,0 %	7...∞ Å 58,6 at/nm^3	0...∞ Å 15,7 at/nm^3
30 L	-	0...13 Å 14,9 at/nm^3	44,5 %	8...∞ Å 44,1 at/nm^3	10...∞ Å 17,7 at/nm^3
100 L	0...10 Å 6,1 at/nm^3	0...20 Å 17,5 at/nm^3	49,3 %	9...∞ Å 42,4 at/nm^3	15...∞ Å 15,3 at/nm^3

sironataustasta puuttuvat. Myös sironatausta-analyysin tuloksista voidaan havaita, että kromi oksidoiduu alussa hitaammin kuin 723 K:n lämpötilassa. Tämä johtuu todennäköisesti osittain juuri muiden stabiilien oksidien preferentiaalisesta syntymisestä.

6.3 Lämmityksen vaikutus oksidikalvossa

3000 L:n hapetuksessa syntyneen oksidikalvon jälkilämmityskokeilla pyrittiin saamaan selville sellaisia oksidikalvossa tapahtuvia prosesseja, jotka aiheutuvat vain lämpötilan muutoksista. Kuvassa 6.8 on esitetty 30 min lämmityksen jälkeiset pintakonsentraatiot kustakin alkuaineesta hehkutuslämpötilan funktiona. Näissä kuvaajissa suhteelliset konsentraatiot on laskettu suhteessa kaikkiin mitattuihin alkuaineisiin. Pitoisuuksien muutokset havaittiin lyhyemmilläkin lämmityksillä, mutta 30 min lämmitysajalla mahdolliset muutokset tulivat selkeämmin esille.



Kuva 6.8: Jälkilämmityskokeissa näytteen #1 pinnalta mitatut suhteelliset konsentraatiot hehkutuslämpötilan funktiona 30 min hehkutusten jälkeen.

3000 L:n hapetuksen jälkeisissä lämmityksissä merkittävä muutos pinnalla oli seosaineiden metallisten ja hapettuneiden komponenttien suhteiden muutokset. 723 K:n lämpötilassa muutokset kalvossa eivät ole suuria. Vapaammin liikkumaan pääsevä kromi oksidoituu termodynaamisesti stabiiliksi kromioksidiksi ja vastaavasti epästabiilimmat molybdeenin ja raudan oksidit pelkistyvät metalliseen muotoon. Pääseoskomponenttien hapettumis- ja pelkistymisreaktioita edesauttaa molybdeenin ja kromin oksidien ja metallifaasin lähekkäinen sijainti rautaoksidikerroksen alla. Lämpötilassa 923 K edellä mainitut reaktiot voimistuvat yhä raudan pelkistyessä lähes täysin metalliseksi. Myös havaittu pieni määrä molybdeenin oksideja vähenee yhä lämpötilan funktiona. Heksavalentti oksidi vähenee nopeammin kuin tetravalentti, sillä pelkistyminen voi tapahtua tetravalentin välitilan kautta. Metallisen molybdeenin määrä ei merkittävästi muutu lämpötilan funktiona, joskin piikkien sovitukset ovat pienten ainemäärien (luokkaa 1 at-%) vuoksi epätarkkoja.

Lisäksi pintaan syntyy uusia oksideja, joista selkeimpinä havaitaan piin ja mangaanin oksidit. Näiden seosaineiden metalliset komponentit segregoituvat pintaan mitä ilmeisimmin hapen myötävaikutuksesta. Suurimmissa (1073 K) lämpötiloissa havaitaan useiden eri seosaineiden kulkeutuminen pinnalle diffuusion ja segregoation vaikutusten voimistuessa. Kyseisessä lämpötilassa havaittiin myös alumiinia oksidissa muodossa. Al ei segregoidu pinnalle pelkällä lämmityskäsittelyllä, joten hapen läsnäolon vaikutus on merkittävä. Lähes kaikki kromi pelkistyy korkeimmissa lämpötiloissa metalliseksi luovuttaen happea muun muassa piille ja alumiinille.

Hapen kokonaismäärä pysyi lähes vakiona kaikkien lämmitysten ajan sekä nor-

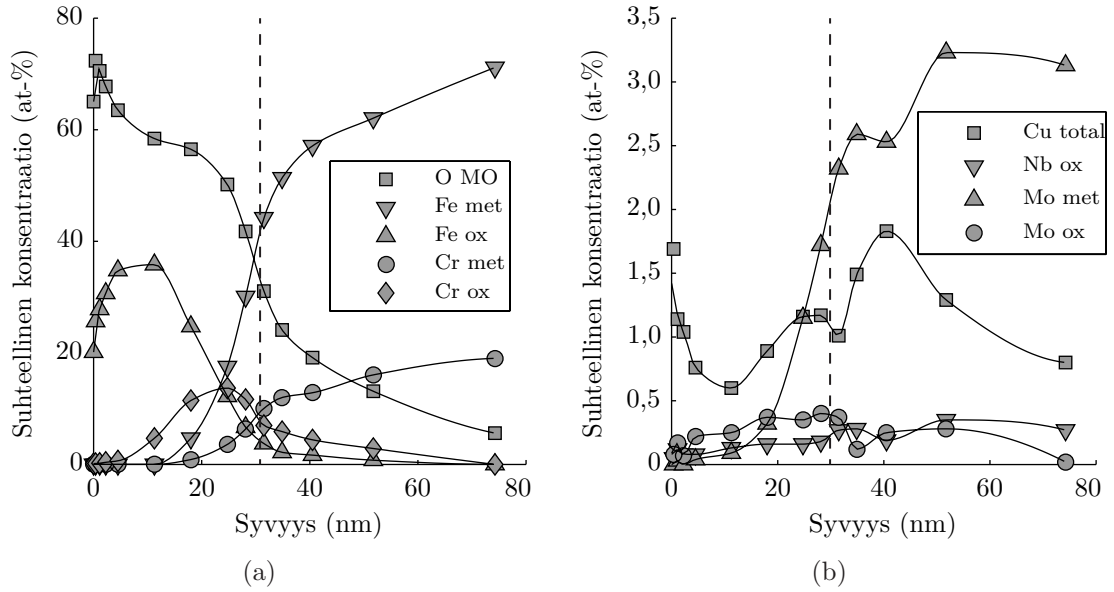
maalissa mitta-asennossa että 60 °:n emissiokulmassa, joten happi ei diffundoitu merkittävästi sisäfaasiin pelkän lämpötilan vaikutuksesta. Toisaalta piihin sitoutuneen hapen määrä kasvoi merkittävästi metallisten oksidien vähentyessä samalla kun piin oksideja syntyi uloimmissa pintakerroksissa. Hyvin stabiilien oksidien, kuten piin ja alumiinin oksidien synty oksidikerroksessa luo erittäin suojaavan ja defektivapaan passiivikalvon ja estää siten myös hapen diffuusiota oksidikerroksesta metallifaasiin päin. Passiivikalvoa saadaan siis muokattua melko yksinkertaisella käsittelyllä sellaiseksi, että se sisältää merkittävästi alkuperäistä rakennetta stabiilimpeja oksideja, jotka tekevät oksidirakenteesta suojaavamman.

Metallista kromia havaittiin lämmitysten edetessä enemmän lähempänä pintaa ja metallisen raudan syvyysjakauma ei ARXPS-tulosten perusteella käytännössä muuttunut merkittävästi, joskin myös sitä havaittiin hieman lähempänä pintaa korkeissa lämpötiloissa. Syntyvät piin, alumiinin ja mangaanin oksidit rikastuvat odotetusti materiaalin uloimpiin kerroksiin. Tutkimuksia voitaisiin jatkaa tekemällä hapeuskokeita vastaavalle jälkilämmitetylle oksidirakenteelle tuomalla pinnalle happea kontrolloidusti ja tarkkailemalla uusia pinnalle syntyviä oksideja. Uloimpiin kerroksiin jääneet metalliset komponentit mahdollisesti hapettuisivat muodostaen täydellisemmän oksidikerroksen, joka sisältäisi erittäin stabiilin rakenteen piin ja alumiinin oksidien ansiosta. Lisäksi oksidikerroksen alle rikastunut molybdeeni voisi tehostaa uudelleenpassivoitumista korrosiolle altistavissa olosuhteissa. Tällä tavoin materiaalin hyödylliset seosaineet saataisiin hyötykäyttöön pinnan passivoinnissa.

6.4 Ilmakehässä muodostuva oksidikerros

Ilmakehässä tehdyistä putkiuunihapetuksista saadut syvyysprofiilit on esitetty kuvissa 6.9 ja 6.10. Ilmoitetut syvyyden arvot on laskettu käyttäen laitteiston sputterointinopeutta Ta₂O₅-kalvolle. Syvyysprofileista on helppo havaita, että oksidikerrosten paksuudet ovat huomattavasti suurempia kuin XPS-menetelmän informaatio-syvyys, minkä vuoksi koko oksidikalvon syvyydeltä ei voida tehdä tarkkoja analyyskejä sirontataustaa hyödyntämällä. Syvyysprofileja tarkasteltaessa on hyvä huomata, että näytteiden #5 ja #6 esikäsittelyt (kiillotus ja puhdistus) ovat erilaiset verrattuna näytteen #1 vastaaviin, joten mahdolliset ristiriitaisuudet voivat johtua muistakin seikoista kuin erilaisista lämmitys- ja hapetusolosuhteista. Näytteiden pinnalle myös muodostui passiivikalvo ennen varsinaista lämmitystä, kun ne altistettiin ilmakehälle.

Oksidikerroksen paksuus oletettiin syvyydeksi, jolla hapen suhteellinen osuus oli vähentynyt puoleen alkuperäisestä noin 70 at-%:n konsentraatiosta. Tällä tavalla määriteltynä 723 K:n lämmityksessä syntynyt oksidikerros oli noin 30 nm paksu. Paksuus on huomattavasti suurempi kuin esimerkiksi 3000 L:n hapetuksen jälkeen, sillä reaktiokinetiikka muuttuu lämpötilan vaikutuksesta diffuusion merkityksen voi-

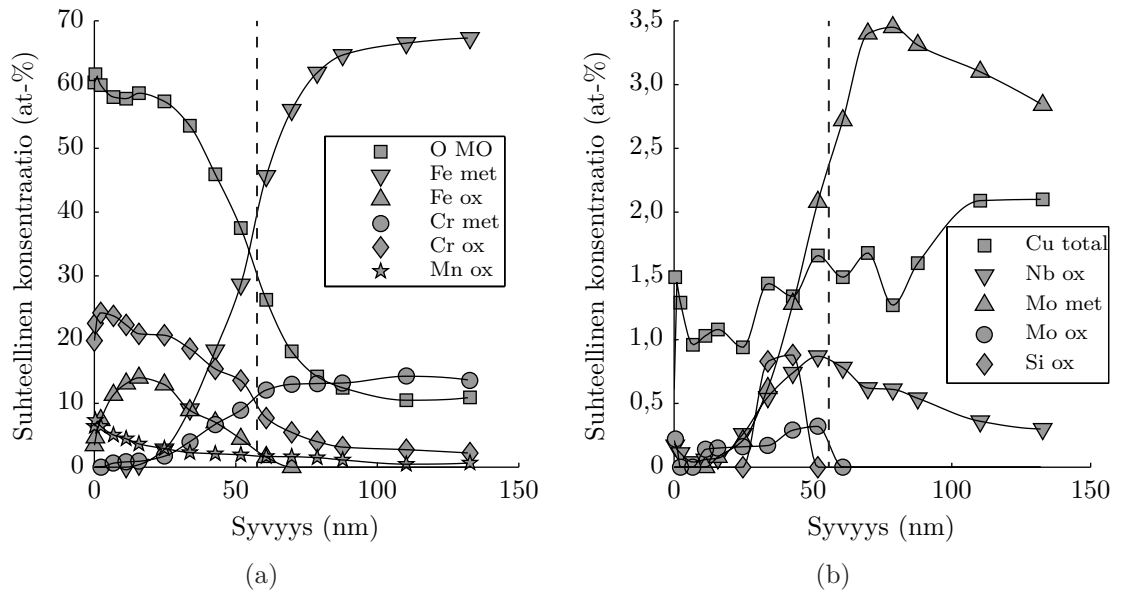


Kuva 6.9: Syvyysprofiili näytteestä #6, jolle tehtiin 30 min putkiuunilämmitys 723 K:n lämpötilassa ilmakehässä. Kuvaan on merkitty oksidikerroksen arvioitu paksuus katkoviivalla.

mistuessa. Toisaalta käytännössä rajoittamaton hapen määrä mahdollistaa kerroksen jatkuvan kasvun lämmityksen aikana. Mittauksissa havaitaan happea myös huomattavasti oletettua kalvon paksuutta syvemmillä. Tämä voi johtua siitä, että näytteen pintaan jäi kiillotuskäsittelyissä mahdollisesti epätasaisuuksia, joiden vuoksi sputterointi ei välttämättä kohdistu pinnalle tasaisesti. Tällöin tietyt alueet pinnalta sputteroituvat heikommin, jolloin happea havaitaan pidemmilläkin sputterointiajoilla kuin oksidikalvon paksuus antaisi muuten olettaa.

Metallista molybdeeniä havaitaan juuri 30 nm:n syvyyden jälkeen. Pitoisuus vastaa samaa kuin puhtaalla metallipinnalla sputteroinnin jälkeen. Merkittävä poikkeama näytteen #1 tuloksiin havaittiin oksidisen molybdeenin määrässä. Kuvaajassa on esitetty tetra- ja heksavalentin oksidin yhteenlaskettu osuus, sillä piikit olivat vain juuri ja juuri havaittavissa XPS-menetelmällä, joten yksittäisten hapetusasteiden analysointi olisi ollut hyvin epätarkkaa. Niobiumia havaitaan hyvin pieni määrä. Muista seosaineista havaitun kuparin määrä on merkittävä. Cu näyttää rikastuneen oksidikerroksen pinnalle ja metallin ja oksidin rajapinnalle. Pieni pitoisuus oksidikerroksessa johtuu siitä, että Cu on muita seosaineita jalompi metalli eikä oksidoidu yhtä helposti. Pitoisuudet rajapinnoilla on selitettävissä segregatiolla ja osittain mahdollisilla epäpuhtauksien kulkeutumisella pinnalle käsittelyjen yhteydessä.

923 K:n lämmityksessä syntynyt oksidikerros oli noin 58 nm paksu, kun paksuus laskettiin vastaavasti kuin yllä käsitellyn syvyysprofiilin tapauksessa. Happea havaittiin kuitenkin huomattavasti syvemmillä ainakin 130 nm:n syvyyteen asti.



Kuva 6.10: Syvyysprofiili näytteestä #5, jolle tehtiin 30 min putkiuunilämmitys 923 K:n lämpötilassa ilmakehässä. Kuvaan on merkitty oksidikerroksen arvioitu paksuus katkoviivalla.

Tätä havaintoa selittää hapettumisen alkuvaiheissa havaittu hapen tehostunut diffuusio metallin sisäfaasiin, jolloin se muodostaa sisäoksiedeja metallifaasiin. Toisaalta pinnan epätasaisuudet voivat lisätä menetelmän epätarkkuutta vastaavasti kuin 723 K:n tapauksessa.

Pinnan oksidikerroksessa havaitaan merkittävästi suurempi määrä kromin oksideja 923 K:n lämpötilan syvyysprofiilissa verrattuna 723 K:n lämpötilaan. Tämä on jälleen selitettävissä kromin tehostuneella diffuusiolla suhteessa rautaan tässä lämpötilassa. Vastaavasti raudan oksideja havaitaan huomattavasti pienempi määrä. Nämä havainnot selittyvät osittain jo hapettumisen alkuvaiheissa havaittavasta kromin preferentiaalisesta hapettumisesta korkeammassa lämpötilassa. Toisaalta passiivikalvon metallifaasia lähellä olevissa kerroksissa raudan oksidit voivat pelkistyä hapettaen lisää hyvin stabiileja oksideja muodostavia seosaineita. Uloimmissa kerroksissa havaitaan kuitenkin hyvin vähän metallista rautaa, joten pääsyy korkeaan Cr-pitoisuuteen on todennäköisesti kromin tehostuneessa diffuusiosta verrattuna matalampiin lämpötiloihin.

Mangaania havaittiin melko vähän hapettumisen alkuvaiheissa, mutta ilmakehässä 923 K:n lämpötilassa lämmitetyn näytteen pinnalla havaittiin merkittävä Mn-rikas kerros. Tämä on selitettävissä mangaanin erittäin voimakkaalla diffuusiolla Cr_2O_3 -kerroksen läpi riittävän korkeassa lämpötilassa [101]. Mangaanin rikastumista pinnalle voidaan selittää myös jälkilämmityskokeiden havaintojen perusteella mangaanin rautaa voimakkaammalla taipumuksella sitoutua happeen.

Havainnot molybdeenin suhteen vastasivat 723 K:n syvyysprofiilin havaintoja. Korkeissa lämpötiloissa ilmakehässä molybdeenin hapettuminen on siis hyvin vähäistä. Havaittua molybdeenin oksidien pitoisuutta selittää myös jälkilämmityskokeissa havaittu oksidien pelkistyminen passiivikalvossa. Kun passiivikalvo kasvaa, hapen aktiivisuus lähellä metallia pienenee ja olosuhteet vastaavat lähemmin jälkilämmityskokeen olosuhteita. Kuten kyseiset kokeet osoittivat, molybdeeni pyrkii pelkistymään, jotta stabiilimmat oksidit pystyvät muodostumaan. Esimerkiksi 923 K:n hapetuksessa havaittu oksidoitunut pii voi syntyä tämän vaikutuksen ansiosta, sillä se havaitaan lähellä metallin ja oksidin rajapintaa. Jälkilämmityskokeissa havaittiin, että vaikutus korostuu pitkällä lämmitysajoilla. Tämän vuoksi hapettunutta molybdeeniä havaitaan sekä 723 K:n että 923 K:n ilmakehän lämmityksissä vain hyvin pieni määrä.

Merkittävä havainto 923 K:n putkiuunilämmityksen syvyysprofiloinnissa oli ero oksidikerroksen paksuudessa verrattuna vastaavaan EN 1.4509 -näytteeseen. Molybdeeniä sisältämättömän EN 1.4509 -näytteen oksidikerroksen paksuus oli noin 20 nm suurempi (78 nm), vaikka molempien näytteiden esikäsitteilyt olivat samanlaiset ja seosaineiden pitoisuudet vastasivat hyvin toisiaan eri etäisyyksillä metallin ja oksidin rajapinnasta. Mo-rikas kerros oksidin alapuolella voi siis mahdollisesti toimia diffuusiovallina metallifaasista kulkeutuville kationeille. Tämä tieto voi olla hyödyksi paremman korkean lämpötilan korroosionkeston ruostumattomia teräksiä suunniteltaessa. Diffuusion rajoittumisen ei havaittu kohdistuvan mihinkään seosaineeseen selektiivisesti.

6.5 Vertailua vastaaviin tutkimuksiin

Useimmat molybdeeniä sisältäviä ruostumattomia teräksiä käsittelevät tutkimukset liittyvät sähkökemiallisiin kokeisiin ja sähkökemiallisella passivoinnilla luotuihin passiivikalvoihin niiden pinnalla [20, 31, 36, 41–43, 52]. Tämä johtuu siitä, että yleensä molybdeeniä lisätään ruostumattomiin teräksiin parantamaan niiden passiivisuusominaisuuksia korroosiolle ja erityisesti pistekorroosiolle altistavissa sähkökemiallisissa ympäristöissä. Molybdeeniseostettujen terästen sähkökemiallisia ominaisuuksia ja malleja passiivikalvon koostumukselle esiteltiin kappaleessa 3.4.2.

Molybdeenin vaikutusta on kuitenkin tutkittu myös hapettavissa kaasufaasiolosuhteissa [35, 39, 40]. Huoneen lämpötilassa molybdeenin havaitaan hapettuvan Fe–Cr–Mo-seoksessa, mutta ei binäärisessä Cr–Mo-seoksessa. Kyseisissä kokeissa passiivikalvon havaittiin koostuvan kolmesta oksidikerroksesta, joista molybdeenin oksidit havaitaan metallin ja oksidin rajapinnalla, kromin oksidit molybdeenin oksidien päällä ja raudan oksidit uloimmissa kerroksissa. [40] Tässä työssä havaittiin vastaava koostumus, vaikka molybdeenin oksidoituminen olikin korkeissa lämpötiloissa huomattavasti vähäisempää kuin lähellä huoneenlämpöä.

Korkean lämpötilan hapetuksissa on havaittu molybdeenin edesauttavan kromin rikastumista oksidikerrokseen [35]. Tässä työssä kromin rikastumista ei saatavilla olleiden EN 1.4509 -näytteen tutkimustulosten perusteella kuitenkaan havaittu merkittävässä määrin. Molybdeenin vaikutuksesta oksidikerroksen paksuuteen on raportoitu ristiriitaisia tuloksia, sillä sen on toisaalta havaittu aiheuttavan ohuemman oksidikerroksen [39], mutta on myös raportoitu tuloksia, joiden mukaan se ei merkittävästi vaikuta kerroksen paksuuteen korkeissakaan (723 K) lämpötiloissa [35]. Toisaalta muilla seosaineilla, kuten nikkelillä voi olla molybdeenin merkitystä vaiumentava vaikutus, sillä ohuempi oksidikerros havaittiin ferriittisillä teräksillä, kun taas toisessa tutkimuksessa tutkittiin useita eri teräslajeja, joista vain yksi oli ferriittinen.

Tämän työn tutkimustulokset ovat yhdenmukaiset Mathieun ja Landoltin tulosten kanssa, joissa havaittiin ohuempi oksidikalvo Fe–24Cr–11Mo-teräksellä kuin Fe–24Cr-teräksellä. Kyseisessä tutkimuksessa havaittiin myös molybdeenin rikastuvan metallin ja oksidin rajapinnalle, minkä oletettiin aiheuttavan hitaampi kromin ja raudan hapettuminen materiaalin pinnalla. Tämän esitettiin aiheutuvan joko seosaineiden hidastuneesta diffuusiosta tai niiden vähentyneestä aktiivisuudesta rajapinnan reaktioissa. [39] Vastaavat vaikutukset voivat selittää myös EN 1.4521- ja EN 1.4509 -terästen väliset erot niiden hapettumisessa siltä osin kuin erojen voidaan olettaa aiheutuvan vain molybdeenistä.

7. YHTEENVETO

Tässä työssä tutkittiin molybdeeniseostetun stabiloidun ferriittisen ruostumattoman teräksen pinnan hapettumista korkeissa lämpötiloissa. Tutkimuksissa oli tarkoituksena selvittää molybdeenin vaikutusta hapettumiseen. Tehdyillä kokeilla pyrittiin selvittämään pinnan hapettumisen alkuvaiheita, lämpötilan vaikutusta passiivikalvon kemialliseen koostumukseen sekä ilmakehässä korkeissa lämpötiloissa muodostuvan oksidikerroksen rakennetta. Kokeet suoritettiin kontrolloiduissa olosuhteissa tyhjiölaitteistossa lukuun ottamatta ilmakehässä tehtyjä lämmityksiä. Tällä tavoin pyrittiin varmistamaan kokeiden toistettavuus ja se, että havaitut muutokset pinnan koostumuksessa ovat teoreettisesti selitettävissä asetettujen koeolosuhteiden perusteella.

Pinnan kemiallista koostumusta tutkittiin käyttäen menetelmänä röntgenviriteistä fotoelektronispektroskopiaa (XPS). XPS-menetelmä soveltuu hyvin ruostumattoman teräksen pinnalle muodostuvan ohuen passiivikalvon tutkimiseen, sillä menetelmällä saatava tieto pinnan kemiallisesta koostumuksesta tulee korkeintaan muutaman nanometrin syvyydeltä. Tunnistettujen alkuaineiden syvyysjakauman arviointiin voidaan käyttää elektronien muodostaman epäelastisen sirontataustan analyysiä tai kulmaerotteisia XPS-mittauksia. Työssä hyödynnettiin molempia näistä menetelmistä ja havaittiin tulosten olevan yhdenmukaisia. Lisäksi XPS-menetelmän informaatioisyvyyttä merkittävästi paksumpien, kymmenien nanometrien paksuisten oksidikalvojen tutkimiseen käytettiin sputterointiin perustuvaa syvyysprofilointia. Sputteroinnalla pinnasta saadaan poistettua atomikerroksia hyvin hitaasti ja näin ollen esimerkiksi oksidikerroksen paksuus voidaan määrittää kun pinnalta mitataan riittävän usein XPS-spektrejä.

Hapettumisen alkuvaiheissa molybdeenillä ei havaittu olevan merkittävää vaikutusta pinnalle syntyvän oksidirakenteen koostumukseen. Aluksi pinnalla oksidoituu kromi. Tämä oksidi peittyy kuitenkin kromin rautaa heikomman diffuusion vuoksi raudan oksideilla happialtistuksen kasvaessa. Lämpötilan ollessa 723 K 5...200 L:n hapetuksissa molybdeenin oksideista MoO₂:n havaittiin muodostuvan lähelle metallin ja oksidin rajapintaa ja MoO₃:n tasaisemmin oksidin ulompiin kerroksiin. Korkea lämpötila edesauttaa stabiileimpien oksidien syntyä ja vähentää vähemmän stabiilien, kuten raudan oksidien määrää pinnalla. Lämpötilan ollessa 923 K molybdeenin ei havaittu hapettuvan tehdyillä 10...100 L:n happialtistuksilla ollenkaan. Tässä

lämpötilassa kromin ja piin hapettuminen oli huomattavasti merkittävämpää kuin muiden seosaineiden.

Molybdeenin oksidit ovat vähemmän stabiileja kuin esimerkiksi piin ja kromin oksidit, minkä vuoksi lämpötilaa nostettaessa molybdeenin oksidien määrän havaitaan vähenevän. Pinnalle muodostunutta passiivikalvoa lämmittämällä oksidin kemialliseen koostumukseen pystyttiin vaikuttamaan siten, että 1073 K:n lämpötilassa pinnalle rikastui hyvin stabiileja piin ja alumiinin oksideja, jotka tekevät oksidirakenteesta erittäin suojaavan. Molybdeeni luovuttaa tässä tapauksessa hapetta lähellä metallin ja oksidin rajapintaa pelkistyen samalla itse metalliseen muotoon.

Molybdeenin vähäisen hapettumisen vuoksi sen metallisen komponentin suhteellinen osuus kasvaa hieman lähellä metallin ja sen pinnalle syntyneen oksidikerroksen rajapintaa. Tutkitussa EN 1.4521 -teräslajissa olevan pienen määrän molybdeeniä havaittiin vähentävän pinnalle syntyvän oksidikerroksen paksuutta. EN 1.4521 -näytteen oksidikerroksen paksuus oli noin 58 nm, kun sitä lämmitettiin ilmakehässä 923 K:n lämpötilassa 30 min, kun taas vastaavasti EN 1.4509 -näytteen pinnalle muodostuva oksidikerros oli 78 nm paksu. Oksidikerrosten kemialliset koostumukset vastasivat hyvin toisiaan. Rajapinnan läheisyydessä sijaitseva molybdeeni voi siis hidastaa seosaineiden diffuusiota oksidikerrokseen tai niiden aktiivisuutta rajapinnalla ja täten hidastaa oksidikerroksen kasvua. Lisäksi molybdeenin oksidit voivat pelkistyä lähellä metallin ja oksidin rajapintaa ja luovuttaa tällä tavalla hapetta edesauttaen stabiilimpien oksidien syntyä rajapinnan läheisyydessä. Nämä vaikutukset ja molybdeenin merkitys pinnan passivoitumisessa sähkökemiallisesti vaativissa olosuhteissa tekevät siitä erittäin hyödyllisen seosaineen ruostumattomissa teräksissä.

Tutkimuksia voitaisiin jatkaa suorittamalla sähkökemiallisia korroosiokokeita tutkitulle teräslajille. Tämä voitaisiin tehdä mittaamalla pistekorroosipotentiaaleja HCl-liuoksessa eri lämpötiloissa hapetetuille näytteille. Tutkimalla EN 1.4521 ja EN 1.4509 -teräslajeja rinnakkain voidaan saada tietoa molybdeenin vaikutuksesta, jos pinnan oksidikerroksen seosainekonsentraatiot näytteillä vastaavat muuten toisiaan. Tällaisten kokeiden perusteella voitaisiin arvioida, kuinka merkittävää molybdeenin seostus stabiloituun ferriittiseen ruostumattomaan teräkseen on nestefaasissa aiheutuvan korroosion kannalta, kun pinnan oksidikerros on syntynyt korkeassa lämpötilassa. Kokeita olisi hyödyllistä jatkaa käyttämällä samalla tavalla esikäsiteltyjä näytteitä, jotta tuloksille saataisiin mahdollisimman hyvät vertailulähtökohdat.

Työssä saatiin merkittävää tietoa molybdeenin vaikutuksesta tutkitun materiaalin pinnan hapettumiseen. Saatuja tuloksia voidaan hyödyntää tutkittaessa erilaisen olosuhteiden vaikutusta pinnan koostumukseen. Lisäksi tulosten perusteella voidaan arvioida molybdeenin vaikutusta näissä olosuhteissa, kun tehdään vertailevaa tutkimusta vastaavalle molybdeenittömälle materiaalille. Työn tavoitteiden voidaan siten todeta täyttyneen hyvin.

LÄHTEET

- [1] Baddoo, N.R. Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities. *Journal of Constructional Steel Research*, 64(11):1199–1206, 2008.
- [2] Taulavuori, T., Kyröläinen, A., ja Tarkiainen, R. *Ruostumattomat teräkset*. Eripainos julkaisusta Muokatut teräkset, Raaka-ainekäsikirja 2001. Teknolohiateollisuus Oy, kolmas painos, 2004. 65 sivua.
- [3] Davis, J.R. Surface Engineering of Stainless Steels. Kirjassa *ASM Handbook*, osa 5, ss. 741–761. ASM International, 1994.
- [4] Leffler, B. Stainless — stainless steels and their properties. Saatavissa: <http://www.outokumpu.com/files/Group/HR/Documents/STAINLESS20.pdf>. 45 sivua (viitattu 28.07.2011).
- [5] Honeycombe, R.W.K. ja Bhadeshia, H.K.D.H. *Steels: Microstructure and Properties*. Edward Arnold, toinen painos, 1995. 324 sivua.
- [6] Bradford, S. Fundamentals of corrosion in gases. Kirjassa *ASM Handbook*, osa 13, ss. 61–76. ASM International, 1987.
- [7] Suzuki, S., Kosaka, T., Inoue, H., Isshiki, M., ja Waseda, Y. Effect of the surface segregation of chromium on oxidation of high-purity Fe—Cr alloys at room temperature. *Applied surface science*, 103(4):495–502, 1996.
- [8] Ratner, B.D. ja Castner, D.G. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Kirjassa Vickerman, J.C. ja Gilmore, I., toim., *Surface Analysis – The Principal Techniques*, luku 3, ss. 47–112. John Wiley & Sons, Ltd., toinen painos, 2009.
- [9] Somorjai, G.A. *Introduction to surface chemistry and catalysis*. John Wiley & Sons, Inc., 1994. 667 sivua.
- [10] Ruban, A.V. and Skriver, H.L. and Nørskov, J.K. Surface segregation energies in transition-metal alloys. *Physical Review B*, 59(24):15990–16000, 1999.
- [11] Vitos, L., Ruban, A.V., Skriver, H.L., ja Kollar, J. The surface energy of metals. *Surface Science*, 411(1-2):186–202, 1998.
- [12] Haynes, W.M. ja Lide, D.R. *CRC handbook of chemistry and physics*. Taylor & Francis Group, 2010.

- [13] Ponomareva, A.V., Isaev, E.I., Skorodumova, N.V., Vekilov, Y.K., ja Abrikosov, I.A. Surface segregation energy in bcc Fe-rich Fe-Cr alloys. *Physical Review B*, 75(24):245406–1–245406–7, 2007.
- [14] Grabke, H.J., Leroy, V., ja Viehhaus, H. Segregation on the surface of steels in heat treatment and oxidation. *ISIJ International*, 35(2):95–113, 1995.
- [15] Oudar, J. Introduction to Surface Reactions: Adsorption from Gas Phase. Kirjassa Marcus, P., toim., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, luku 5, ss. 19–52. Marcel Dekker, 2002.
- [16] Fehlner, F.P. ja Graham, M.J. Thin Oxide Film Formation on Metals. Kirjassa Marcus, P., toim., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, luku 5, ss. 171–188. Marcel Dekker, 2002.
- [17] Atkinson, A. Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature. *Reviews of Modern Physics*, 57(2):437–470, 1985.
- [18] Macdonald, D.D. Passivity: The key to our metals-based civilization. *Pure and applied chemistry*, 71(6):951–978, 1999.
- [19] Macdonald, D.D. The Point Defect Model for the Passive State. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(12):3434–3449, 1992.
- [20] Bojinov, M., Fabricius, G., Laitinen, T., Mäkelä, K., Saario, T., ja Sundholm, G. Influence of molybdenum on the conduction mechanism in passive films on iron-chromium alloys in sulphuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 46(9):1339–1358, 2001.
- [21] Young, D.J. *High temperature oxidation and corrosion of metals*. Elsevier, 2008. 574 sivua.
- [22] McCafferty, E. *Introduction to corrosion science*. Springer, 2010. 575 sivua.
- [23] Kadry, S. Corrosion Analysis of Stainless Steel. *European Journal of Scientific Research*, 22(4):508–516, 2008.
- [24] Truman, J.E. Stainless steels. Kirjassa *Materials Science and Technology*, luku 12, ss. 527–582. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2006.
- [25] Davis, J.R. *Heat-resistant materials*, sarjassa *ASM specialty handbook*. ASM specialty handbook. ASM International, 1997. 591 sivua.
- [26] Silva, C.C., Farias, J.P., Miranda, H.C., Guimarães, R.F., Menezes, J.W.A., ja Neto, M.A.M. Microstructural characterization of the HAZ in AISI 444 ferritic stainless steel welds. *Materials characterization*, 59(5):528–533, 2008.

- [27] *Stainless Steel: Tables of Technical Properties*, sarjan *Materials and Applications Series* osa 5. toinen painos, 2007. Euro Inox, The European Stainless Steel Development Association. Saatavissa: http://www.euro-inox.org/pdf/map/Tables_TechnicalProperties_EN.pdf (viitattu 1.8.2011).
- [28] Ropo, M., Kokko, K., Punkkinen, M.P.J., Hogmark, S., Kollár, J., Johansson, B., ja Vitos, L. Theoretical evidence of the compositional threshold behavior of FeCr surfaces. *Physical Review B*, 76(22):220401, 2007.
- [29] Newman, R.C. and Meng, F.T. and Sieradzki, K. Validation of a percolation model for passivation of Fe—Cr alloys: I current efficiency in the incompletely passivated state. *Corrosion Science*, 28(5):523–527, 1988.
- [30] Hubschmid, C., Landolt, D., ja Mathieu, H.J. XPS and AES analysis of passive films on Fe-25Cr-X (X = Mo, V, Si and Nb) model alloys. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 353(3):234–239, 1995.
- [31] Hashimoto, K., Asami, K., Kawashima, A., Habazaki, H., ja Akiyama, E. The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity. *Corrosion Science*, 49(1):42–52, 2007.
- [32] Lampimäki, M., Lahtonen, K., Jussila, P., Hirsimäki, M., ja Valden, M. Morphology and composition of nanoscale surface oxides on Fe-20Cr-18Ni {1 1 1} austenitic stainless steel. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 154(3):69–78, 2007.
- [33] Olsson, C.-O.A. ja Landolt, D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta*, 48(9):1093–1104, 2003.
- [34] Clayton, C.R. ja Olefjord, I. Passivity of Austenitic Stainless Steels. Kirjassa Marcus, P., toim., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, luku 7, ss. 217–242. Marcel Dekker, 2002.
- [35] Montemor, M.F., Simões, A.M.P., Ferreira, M.G.S., ja Da Cunha Belo, M. The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels. *Corrosion Science*, 41(1):17–34, 1999.
- [36] Mischler, S., Vogel, A., Mathieu, H.J., ja Landolt, D. The chemical composition of the passive film on Fe—24Cr and Fe—24Cr—11Mo studied by AES, XPS and SIMS. *Corrosion Science*, 32(9):925–944, 1991.
- [37] Olsson, C.-O.A. The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austenoferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS. *Corrosion Science*, 37(3):467–479, 1995.

- [38] Clayton, C.R. ja Lu, Y.C. A bipolar model of the passivity of stainless steel: the role of Mo addition. *Journal of The Electrochemical Society*, 133(12):2465–2473, 1986.
- [39] Mathieu, H.J. ja Landolt, D. An investigation of thin oxide films thermally grown in situ on Fe—24Cr and Fe—24Cr—11Mo by auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Corrosion Science*, 26(7):547–559, 1986.
- [40] Palacio, C., Mathieu, H.J., ja Landolt, D. Oxidation of Fe-24%Cr-11%Mo at room temperature and low oxygen pressure. *Surface Science*, 214(3):493–506, 1989.
- [41] Hashimoto, K., Asami, K., ja Teramoto, K. An X-ray photo-electron spectroscopic study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferritic stainless steels in HCl. *Corrosion Science*, 19(1):3–14, 1979.
- [42] Tobler, W.J. *Influence of Molybdenum species on pitting corrosion of stainless steels*. Väitöskirja, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2004. Saatavissa: <http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:27468/eth-27468-02.pdf> (viitattu 30.7.2011).
- [43] Bastidas, J.M., Torres, C.L., Cano, E., ja Polo, J.L. Influence of molybdenum on passivation of polarised stainless steels in a chloride environment. *Corrosion Science*, 44(3):625–633, 2002.
- [44] Cunat, P.-J. *Alloying Elements in Stainless Steel and Other Chromium-Containing Alloys*, 2004. Euro Inox, The European Stainless Steel Development Association. Saatavissa: http://www.euro-inox.org/pdf/map/AlloyingElements_EN.pdf (viitattu 1.8.2011).
- [45] Alonso-Falleiros, N. ja Wolyneć, S. Effect of niobium on corrosion resistance to sulfuric acid of 430 ferritic stainless steel. *Materials Research*, 1(1):39–45, 1998.
- [46] Fujita, N., Ohmura, K., ja Yamamoto, A. Changes of microstructures and high temperature properties during high temperature service of Niobium added ferritic stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, 351(1-2):272–281, 2003.
- [47] Lo, K.H., Shek, C.H., ja Lai, J.K.L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 65(4-6):39–104, 2009.

- [48] Ali-Löytty, H., Jussila, P., Hirsimäki, M., ja Valden, M. Influence of CrN surface compound on the initial stages of high temperature oxidation of ferritic stainless steel. *Applied Surface Science*, 257(17):7783–7791, 2011.
- [49] Olefjord, I. ja Wegrelius, L. Surface analysis of passive state. *Corrosion Science*, 31:89–98, 1990.
- [50] Jussila, P., Lahtonen, K., Lampimäki, M., Hirsimäki, M., ja Valden, M. Influence of minor alloying elements on the initial stages of oxidation of austenitic stainless steel materials. *Surface and Interface Analysis*, 40(8):1149–1156, 2008.
- [51] Marcus, P. ja Olefjord, I. A Round Robin on combined electrochemical and AES/ESCA characterization of the passive films on Fe—Cr and Fe—Cr—Mo alloys. *Corrosion Science*, 28(6):589–602, 1988.
- [52] Hashimoto, K. ja Asami, K. An X-ray photo-electron spectroscopic study of the passivity of ferritic 19Cr stainless steels in 1 NHCl. *Corrosion Science*, 19(4):251–260, 1979.
- [53] Olefjord, I., Brox, B., ja Jelvestam, U. Surface Composition of Stainless Steels during Anodic Dissolution and Passivation Studied by ESCA. *Journal of The Electrochemical Society*, 132(12):2854–2861, 1985.
- [54] Lu, Y.C., Ives, M.B., ja Clayton, C.R. Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steels. *Corrosion Science*, 35(1-4):89–96, 1993.
- [55] Olefjord, I. The passive state of stainless steels. *Materials Science and Engineering*, 42:161–171, 1980.
- [56] Kirchheim, R., Heine, B., Fischmeister, H., Hofmann, S., Knotte, H., ja Stolz, U. The passivity of iron-chromium alloys. *Corrosion Science*, 29(7):899–917, 1989.
- [57] Park, E., Huning, B., ja Spiegel, M. Evolution of near-surface concentration profiles of Cr during annealing of Fe-15Cr polycrystalline alloy. *Applied surface science*, 249(1-4):127–138, 2005.
- [58] Wambach, J., Wokaun, A., ja Hiltpold, A. Oxidation of stainless steel under dry and aqueous conditions: Oxidation behaviour and composition. *Surface and interface analysis*, 34(1):164–170, 2002.

- [59] Cooper, L., Benhaddad, S., Wood, A., ja Ivey, D.G. The effect of surface treatment on the oxidation of ferritic stainless steels used for solid oxide fuel cell interconnects. *Journal of Power Sources*, 184(1):220–228, 2008.
- [60] Watts, J.F. X-ray photoelectron spectroscopy. *Vacuum*, 45(6-7):653–671, 1994.
- [61] Moulder, J.F., Chastain, J., Stickle, W.F., Sobol, P.E., ja Bomben, K.D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992. 261 sivua.
- [62] Watts, J.F. ja Wolstenholme, J. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons, Ltd., 2003. 212 sivua.
- [63] Briggs, D. ja Grant, J.T. *Surface analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. IM Publications, 2003. 899 sivua.
- [64] Alov, N.V. Fifty years of x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Analytical Chemistry*, 60(3):297–300, 2005.
- [65] Gasiorowicz, S. *Quantum Physics*. John Wiley & Sons, Inc., kolmas painos, 2003. 336 sivua.
- [66] Kolasinski, K.W. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. John Wiley & Sons, Ltd., toinen painos, 2008. 486 sivua.
- [67] Briggs, D. XPS: Basic Principles, Spectral Features and Qualitative Analysis. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 2, ss. 31–56. IM Publications, 2003.
- [68] Alford, T.L., Feldman, L.C., ja Mayer, J.W. *Fundamentals of nanoscale film analysis*. Springer, 2007. 336 sivua.
- [69] Geller, J. Specimen Preparation and Handling. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 4, ss. 89–116. IM Publications, 2003.
- [70] Fontell, A., Maula, J., Nieminen, R., Söderlund, C., Valli, K., Vehanen, A., Vulli, M., ja Ylilammi, M. *Tyhjiötekniikka*. Suomen tyhjiöseura ry, Helsinki, 1986. 295 sivua.
- [71] Drummond, I.W. XPS: Instrumentation and Performance. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 5, ss. 117–144. IM Publications, 2003.

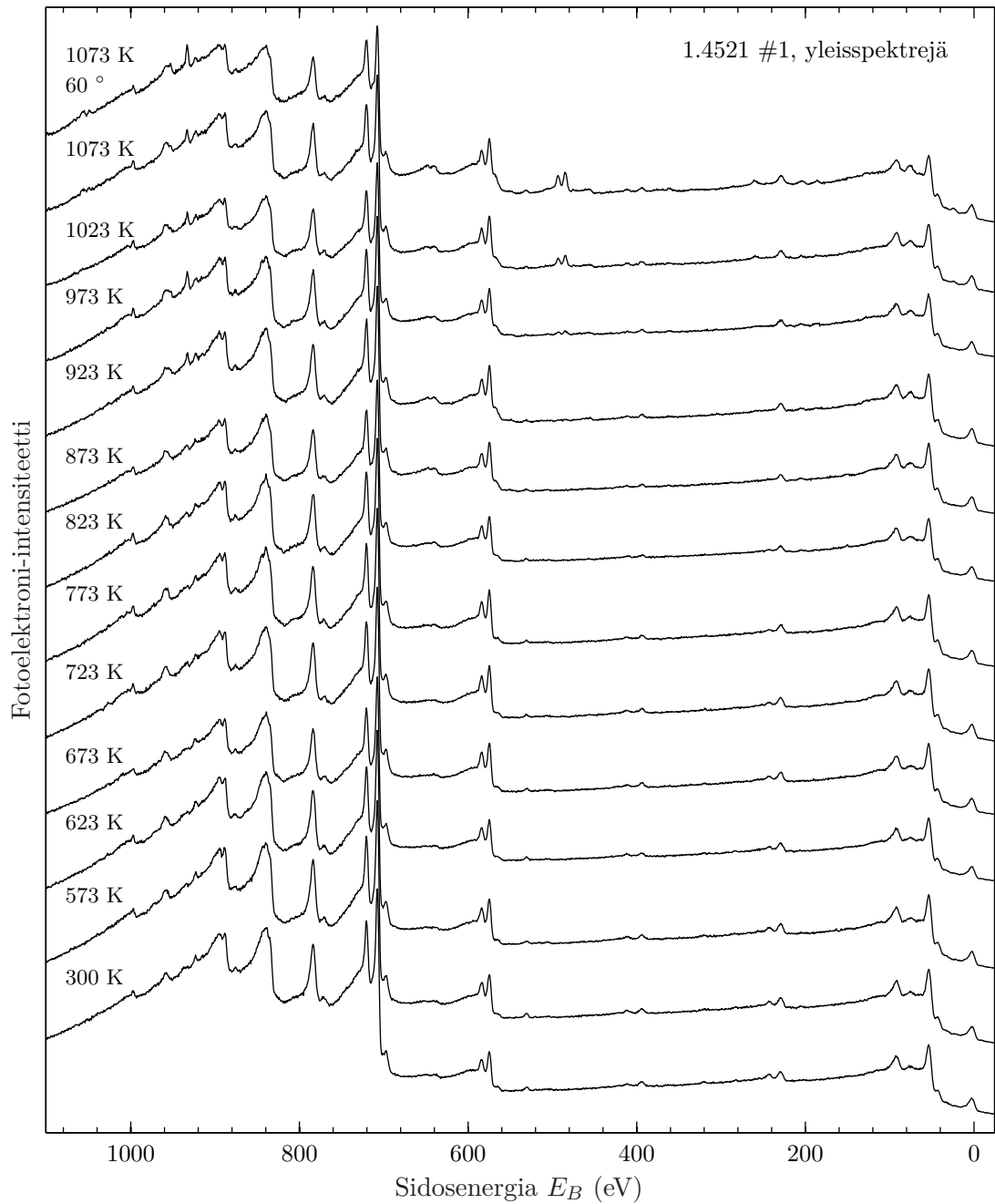
- [72] Tanuma, S. Electron Attenuation Lengths. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 11, ss. 259–294. IM Publications, 2003.
- [73] Jablonski, A. ja Powell, C.J. The electron attenuation length revisited. *Surface science reports*, 47(2-3):33–91, 2002.
- [74] Tougaard, S. Quantification of Nano-structures by Electron Spectroscopy. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 12, ss. 295–344. IM Publications, 2003.
- [75] Seah, M.P. ja Dench, W.A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1):2–11, 1979.
- [76] Tanuma, S., Powell, C.J., ja Penn, D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPs). IV. Evaluation of calculated IMFPs and of the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV. *Surface and Interface Analysis*, 20(1):77–89, 1993.
- [77] Hecht, E. *Optics*. Addison-Wesley, neljäs painos, 2002. 698 sivua.
- [78] Casa Software Ltd. *CasaXPS Manual, 2.3.15 Introduction to XPS and AES*, 2009. Saatavissa: <http://www.casaxps.com/ebooks/XPS%20AES%20Book%20new%20margins%20rev%201.2%20for%20web.pdf> (viitattu 10.7.2011).
- [79] Myers, H.P. *Introductory solid state physics*. Taylor & Francis, 1997. 522 sivua.
- [80] Auger, P. Sur l'effet photoélectrique composé. *Journal de Physique et le Radium*, 6(6):205–208, 1925.
- [81] National Institute of Standards and Technology (NIST). X-ray photoelectron spectroscopy database, version 3.5. Saatavissa: <http://srdata.nist.gov/xps> (viitattu 4.7.2011).
- [82] Benoit, R. LaSurface.com, Database. Saatavissa: <http://www.lasurface.com> (viitattu 15.07.2010).
- [83] Shirley, D.A. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review B*, 5(12):4709–4714, 1972.
- [84] Cumpson, P.J. Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 23, ss. 651–676. IM Publications, 2003.

- [85] QUASES Tougaard Inc. *QUASES – Quantitative Analysis of Surfaces by Electron Spectroscopy. User’s guide version 5*. Saatavissa: <http://www.quases.com/> (viitattu 4.7.2011).
- [86] Tougaard, S. ja Sigmund, P. Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids. *Physical Review B*, 25(7):4452–4466, 1982.
- [87] Wagner, T., Wang, J.Y., ja Hofmann, S. Sputter Depth Profiling in AES and XPS. Kirjassa Briggs, D. ja Grant, J.T., toim., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, luku 22, ss. 619–650. IM Publications, 2003.
- [88] Mathieu, H.J. Auger electron spectroscopy. Kirjassa Vickerman, J.C. ja Gilmore, I., toim., *Surface Analysis – The Principal Techniques*, luku 2, ss. 9–46. John Wiley & Sons, Ltd., toinen painos, 2009.
- [89] Seah, M.P., Clifford, C.A., Green, F.M., ja Gilmore, I.S. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions. *Surface and interface analysis*, 37(5):444–458, 2005.
- [90] National Physics Laboratory. Ar sputtering yields at 45°. Saatavissa: http://resource.npl.co.uk/docs/science_technology/nanotechnology/sputter_yield_values/arsputtable45.pdf (viitattu 4.7.2011).
- [91] Outokumpu Tornio Works. EN 1.4521, AISI 444 Product Information. Saatavissa: www.outokumpu.com/43391.epilnk (viitattu 4.7.2011).
- [92] Outokumpu Tornio Works. EN 1.4509, AISI 441 Product Information. Saatavissa: www.outokumpu.com/43217.epilnk (viitattu 4.7.2011).
- [93] Lahtonen, K., Lampimäki, M., Jussila, P., Hirsimäki, M., ja Valden, M. Instrumentation and analytical methods of an x-ray photoelectron spectroscopy–scanning tunneling microscopy surface analysis system for studying nanostructured materials. *Review of Scientific Instruments*, 77(8):083901-1–083901-9, 2006.
- [94] Michalski, L., Eckersdorf, K., Kucharski, J., ja McGhee, J. *Temperature measurement*. John Wiley & Sons, Ltd., toinen painos, 2001. 518 sivua.
- [95] Physical vapor deposition. Kirjassa Suryanarayana, C., toim., *Non-equilibrium Processing of Materials*, luku 9. Pergamon, 1999.
- [96] Logitech Limited. Calcined aluminium oxide powder product information. Saatavissa: <http://www.logitech.uk.com/Productcart/pc/datasheets/>

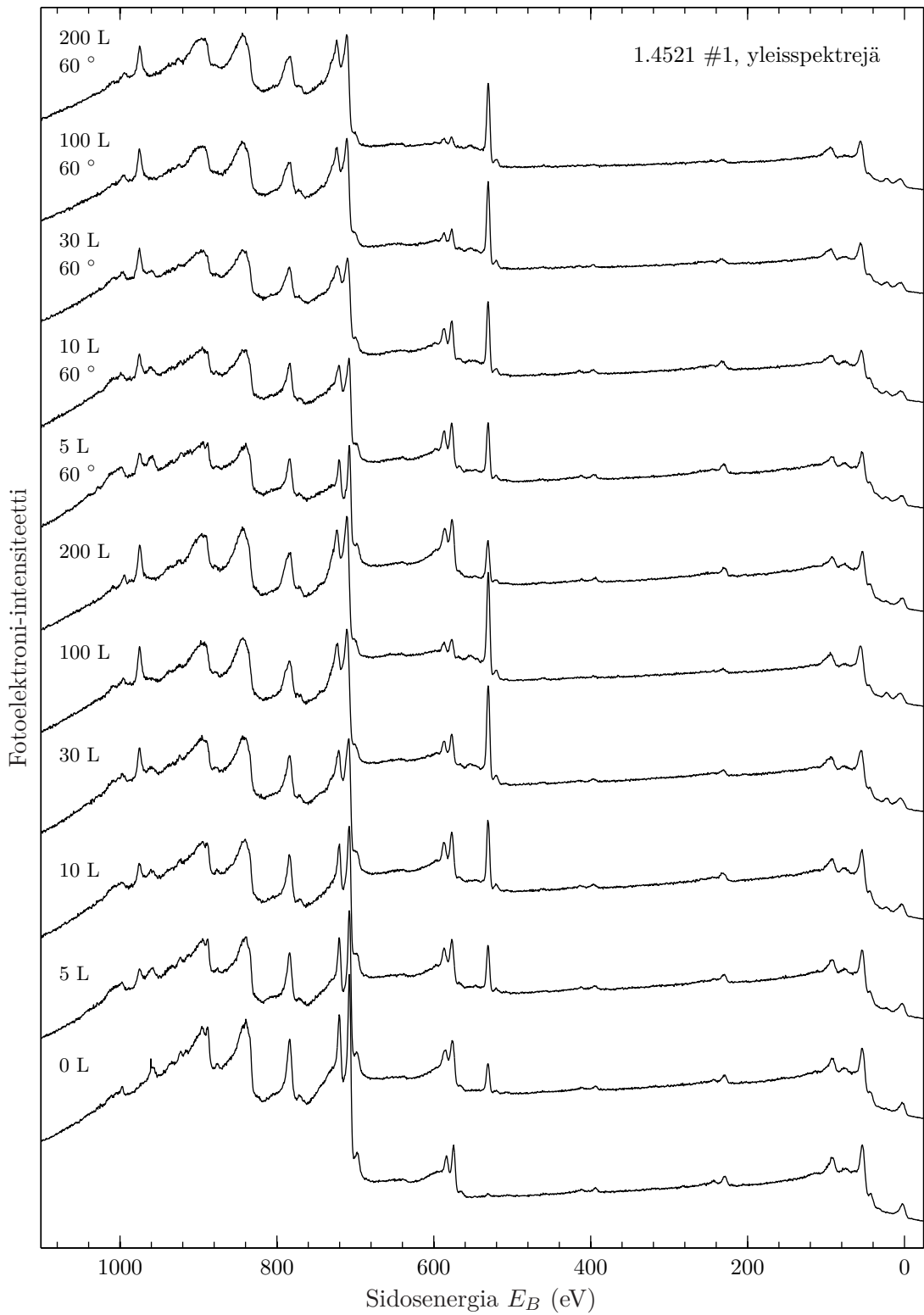
Consumables%20Data%20Sheet%20-%20Calcined%20Aluminium%20Oxide
%20Powder.pdf (viitattu 4.7.2011).

- [97] Wätjen, U., Seah, M.P., Spencer, S.J., ja Ingelbrecht, C. The certification of a fourth batch of tantalum pentoxide on tantalum foil. 2006. Saatavissa: http://www.irmm.jrc.be/html/reference_materials_catalogue/catalogue/attachements/BCR-261T_report.pdf (viitattu 4.7.2011).
- [98] Casa Software Ltd. *Peak Fitting in XPS*, 2006. Saatavissa: http://www.casaxps.com/help_manual/manual_updates/peak_fitting_in_xps.pdf (viitattu 4.7.2011).
- [99] Greyling, C.J. ja Roux, J.P. Optimum conditions in the thermal passivation of AISI 430 and 304 stainless steel in controlled oxygen atmosphere. *Corrosion Science*, 24(8):675–690, 1984.
- [100] Yeh, J.J. ja Lindau, I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. *Atomic data and nuclear data tables*, 32(1):1–155, 1985.
- [101] Lobnig, R.E., Schmidt, H.P., Hennesen, K., ja Grabke, H.J. Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys. *Oxidation of metals*, 37(1):81–93, 1992.

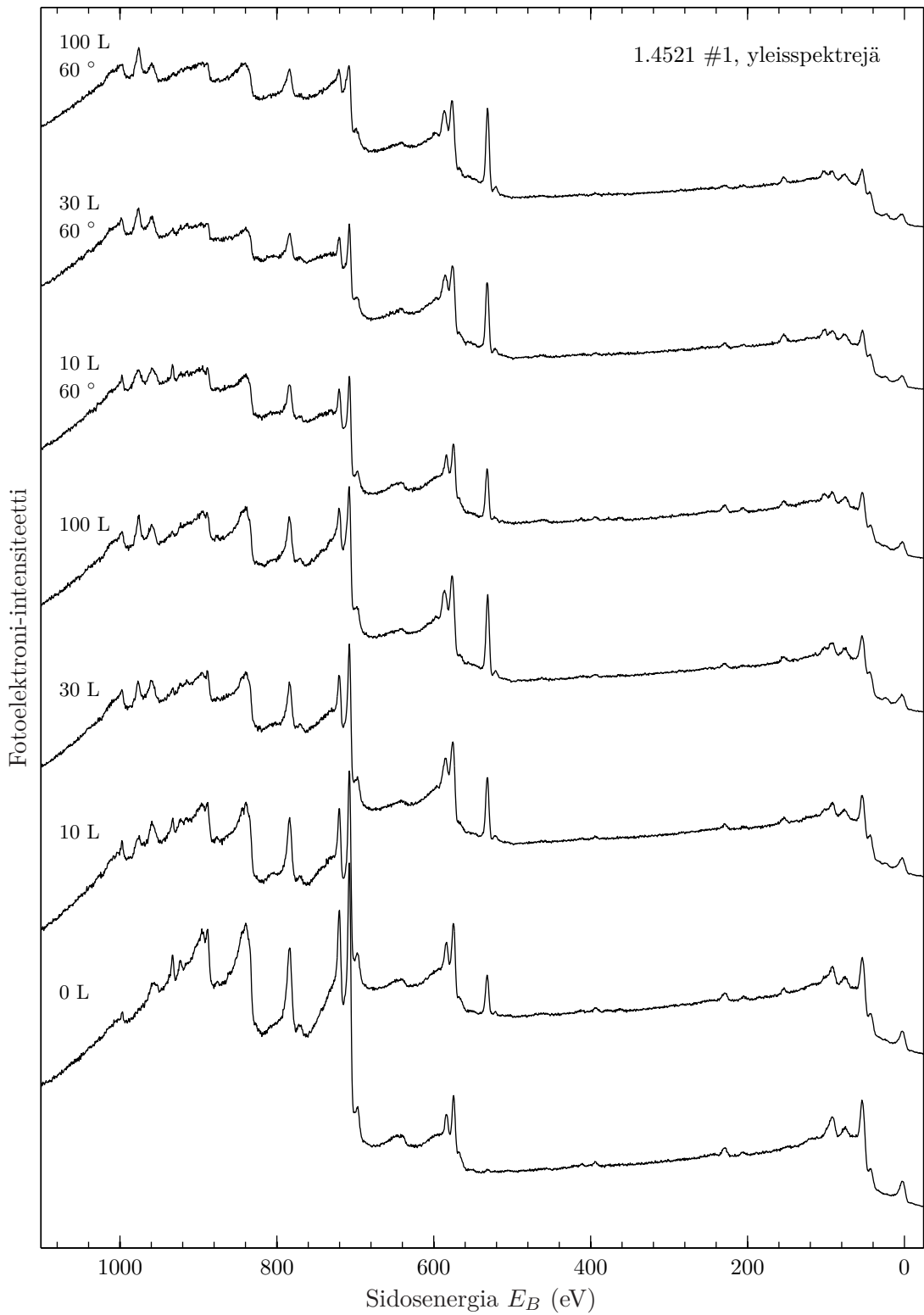
A. YLEISSPEKTREJÄ



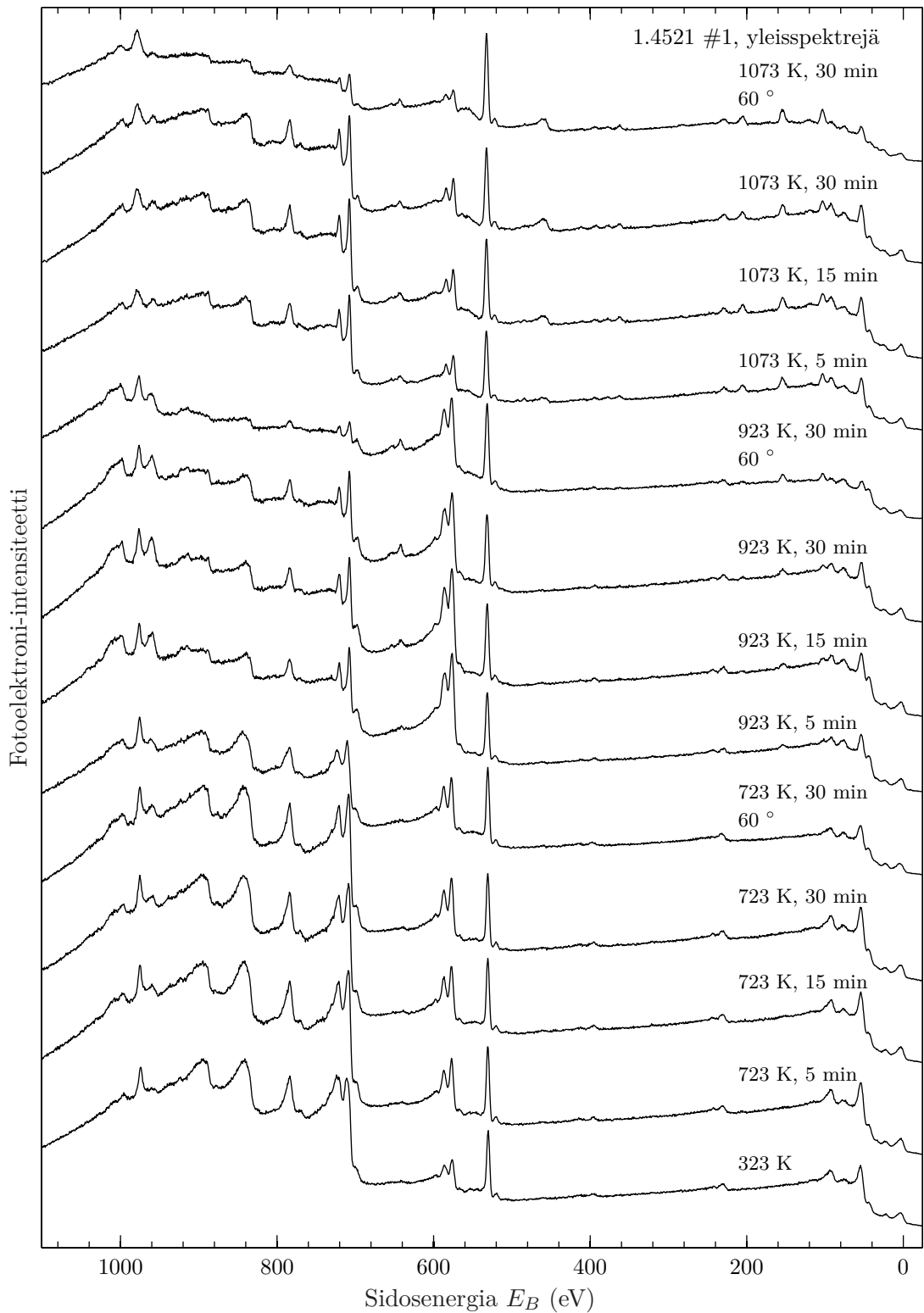
Kuva A.1: XPS-yleisspektrit tyhjiössä 5 min lämmitetystä näytteestä kussakin spektrin viereen merkityssä lämpötilassa.



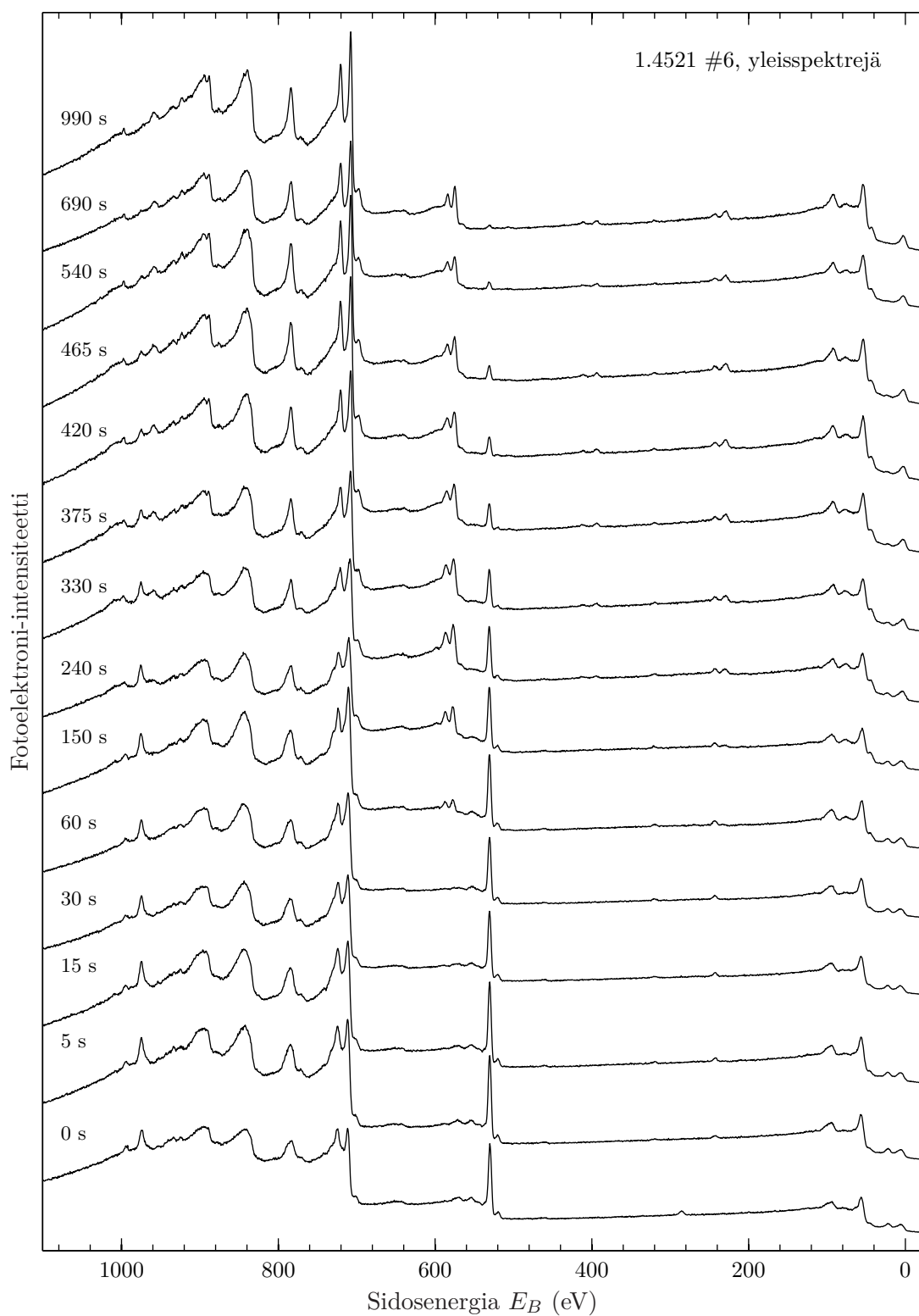
Kuva A.2: XPS-yleisspektrit 723 K:n lämpötilassa hapetetulta näytteen pinnalta. Spektrien viereen merkitty happialtistus.



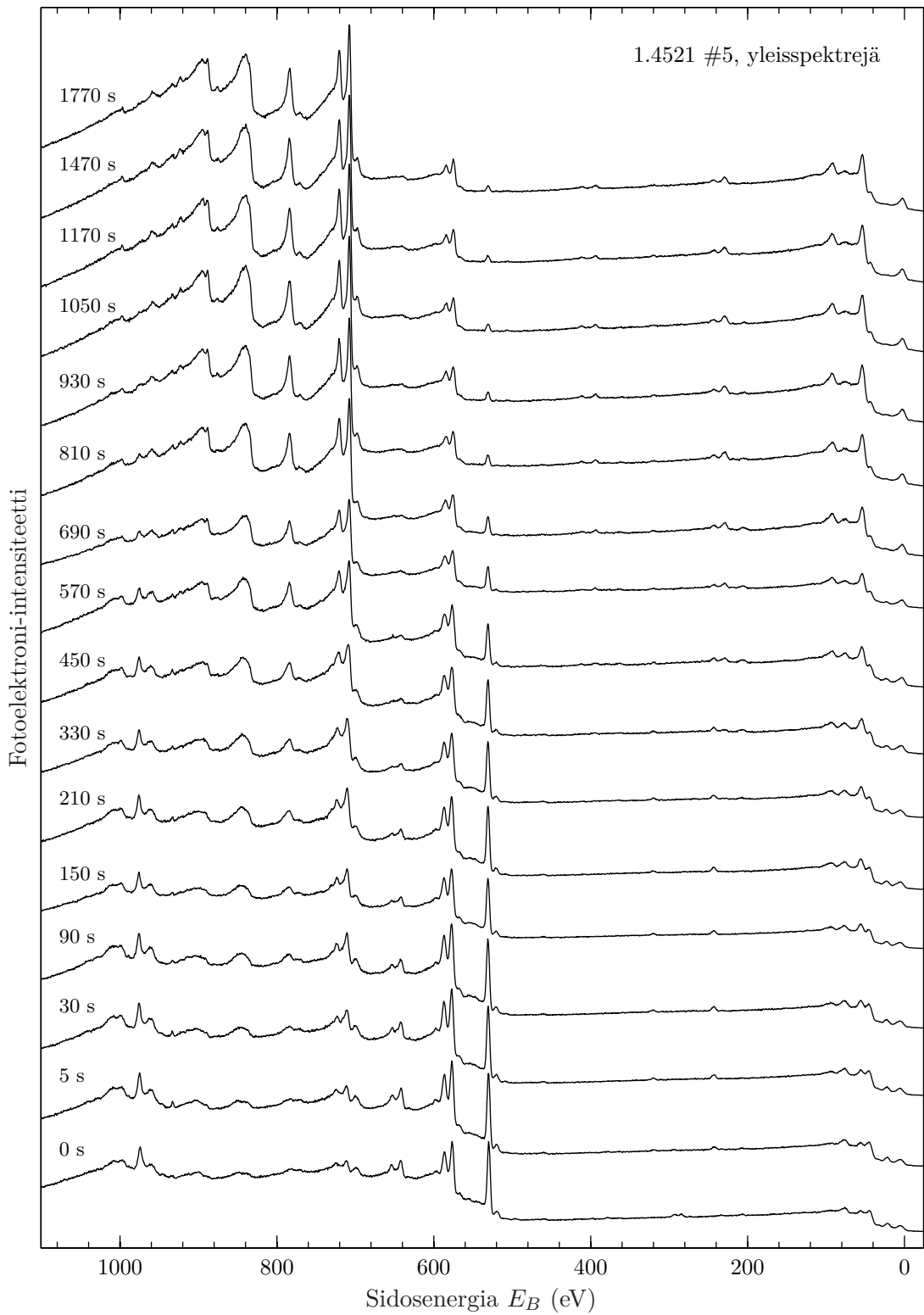
Kuva A.3: XPS-yleisspektrit 923 K:n lämpötilassa hapetetulta näytteen pinnalta. Spektrien viereen merkitty happialtistus.



Kuva A.4: XPS-yleisspektrit 3000 L:n happiälytystuksen jälkeen lämmitetyn näytteen pinnalta. Spektrien viereen merkitty lämpötila ja lämmitys aika.

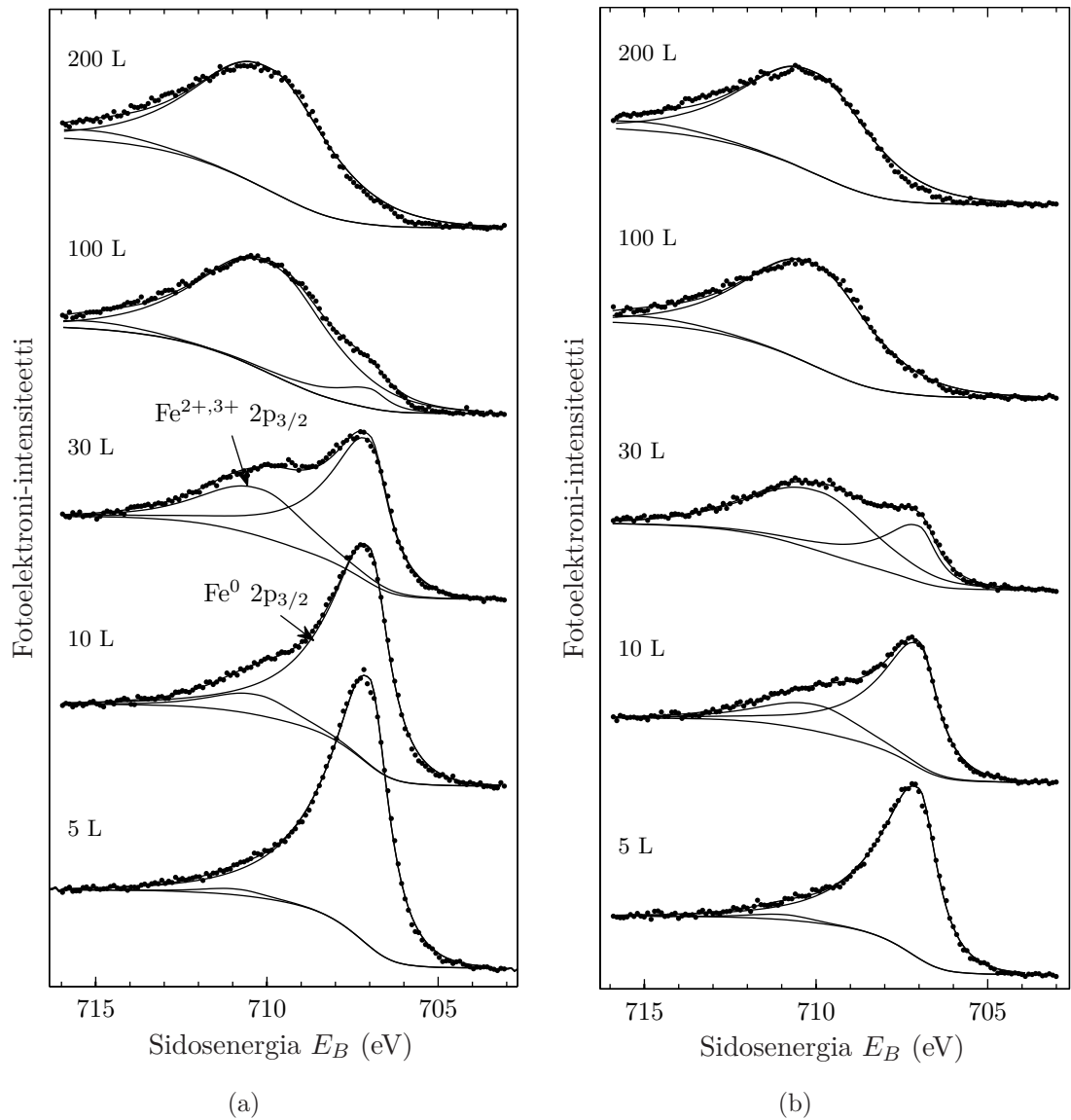


Kuva A.5: XPS-yleisspektrit ilmakehässä 723 K:n lämpötilassa 30 min lämmitetyn näytteen syvyysprofiloinnista. Spektrien viereen merkitty sputterointiajat.

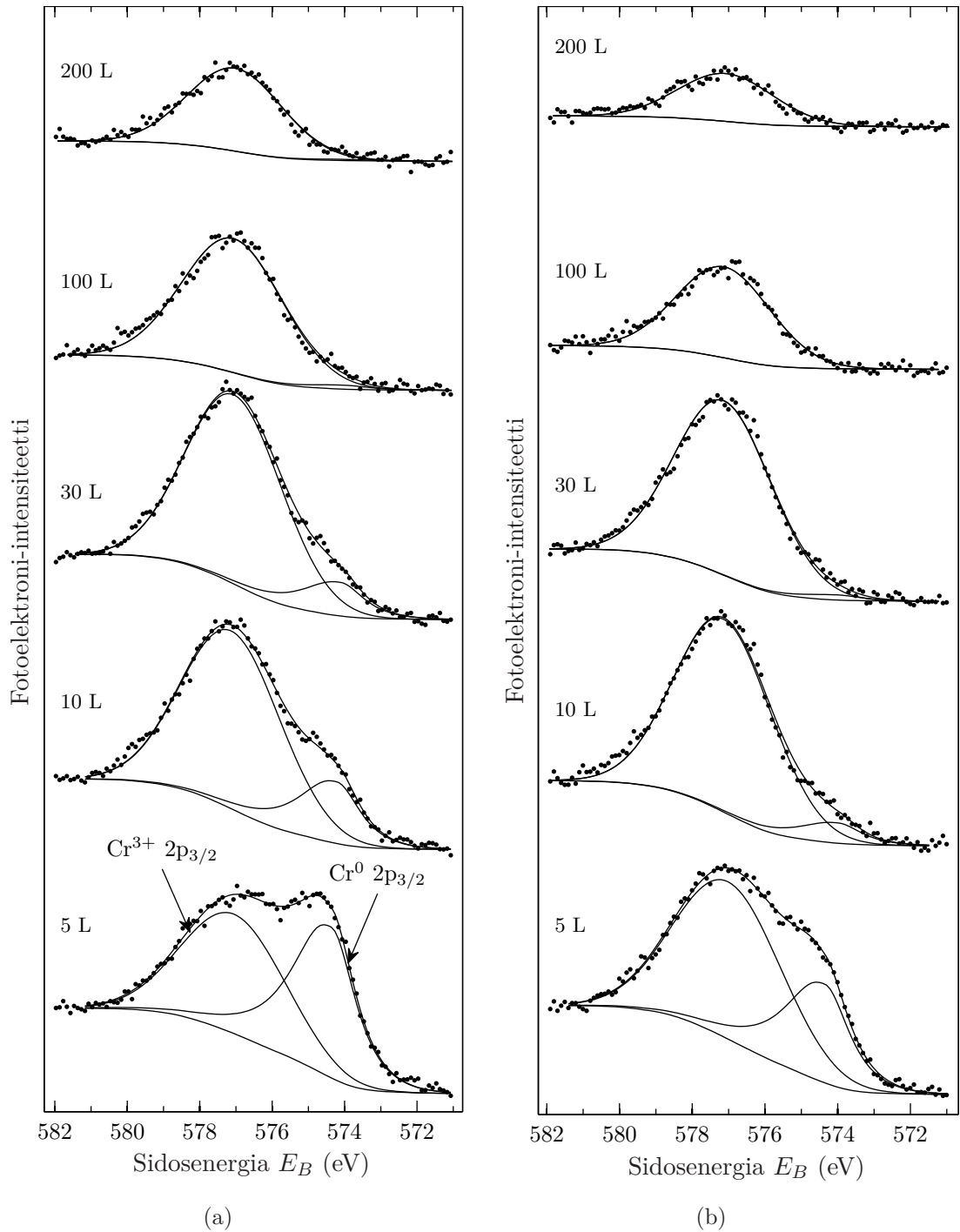


Kuva A.6: XPS-yleisspektrit ilmakehässä 923 K:n lämpötilassa 30 min lämmitetyn näytteen syvyysprofiloinnista. Spektrien viereen merkitty sputterointiajat.

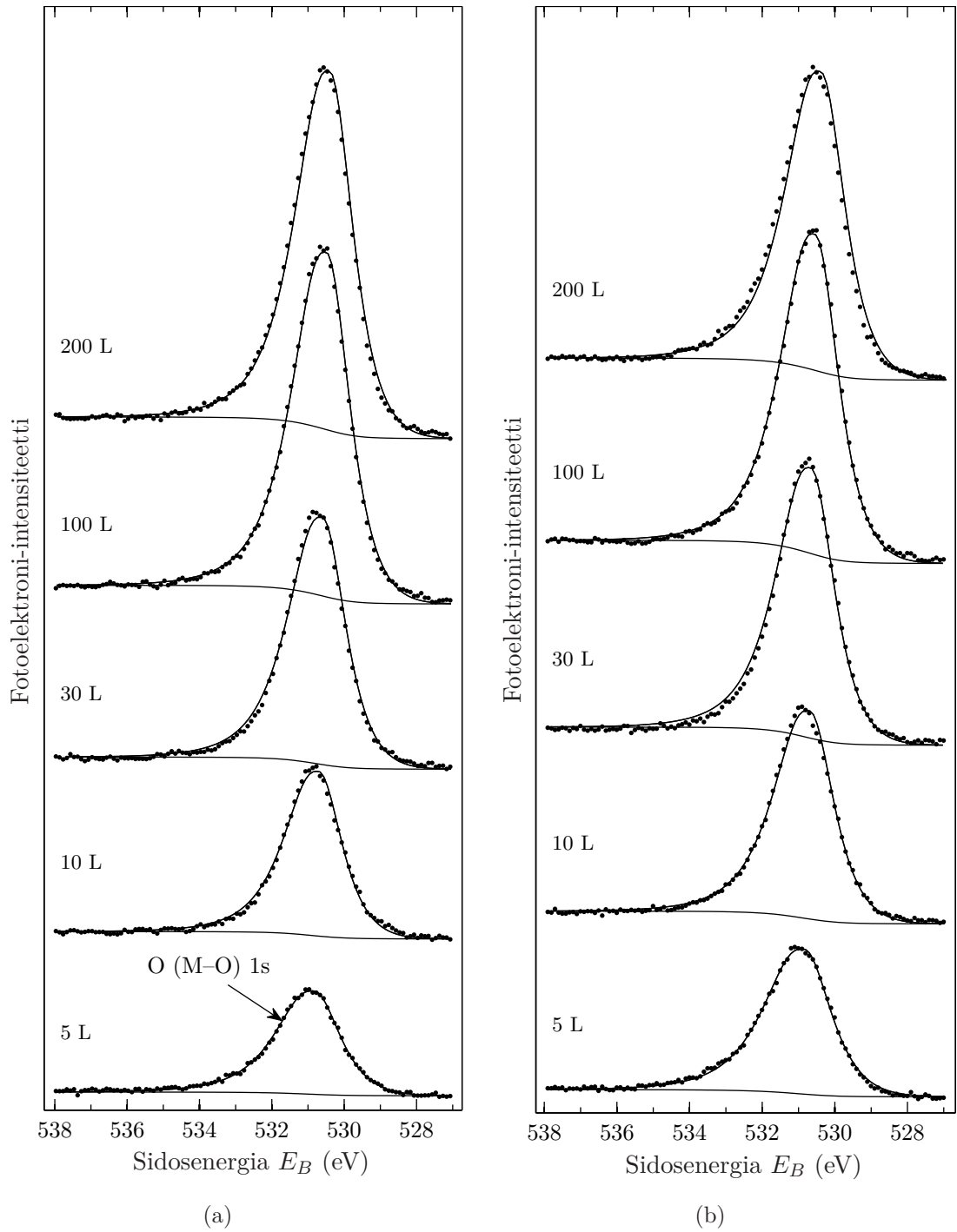
B. TARKKUUSSPEKTREJÄ 723 K:N HAPETUKSISTA



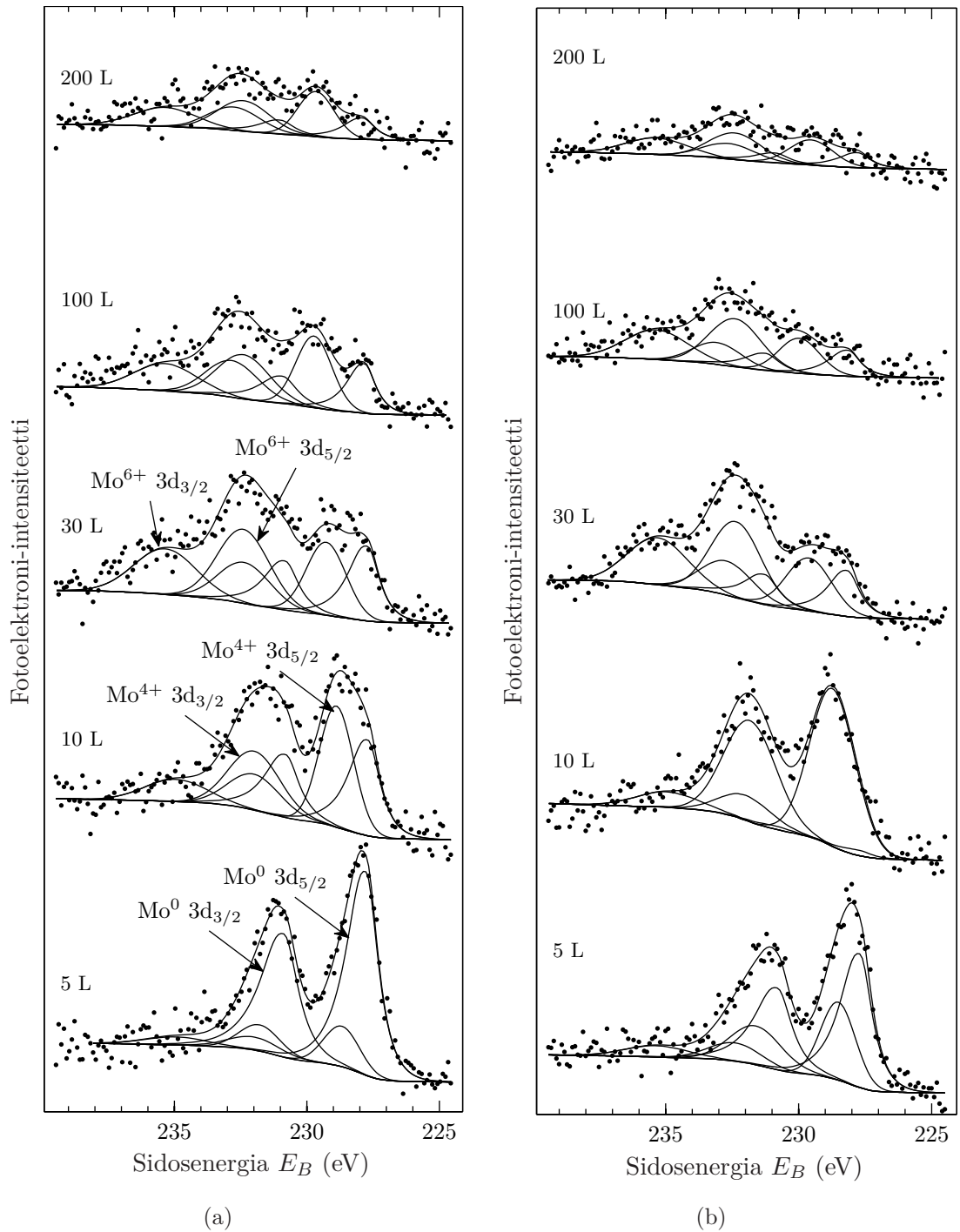
Kuva B.1: Kuvaajat raudan $2p_{3/2}$ -piikin spektreistä eri happialtistuksilla 723 K:n lämpötilassa (a) normaalissa mittausasennossa ja (b) 60 °:n emissiokulmassa.



Kuva B.2: Kuvaajat kromin $2p_{3/2}$ -piikin spektreistä eri happialtistuksilla 723 K:n lämpötilassa (a) normaalissa mittausasennossa ja (b) 60° :n emissioikulmassa.

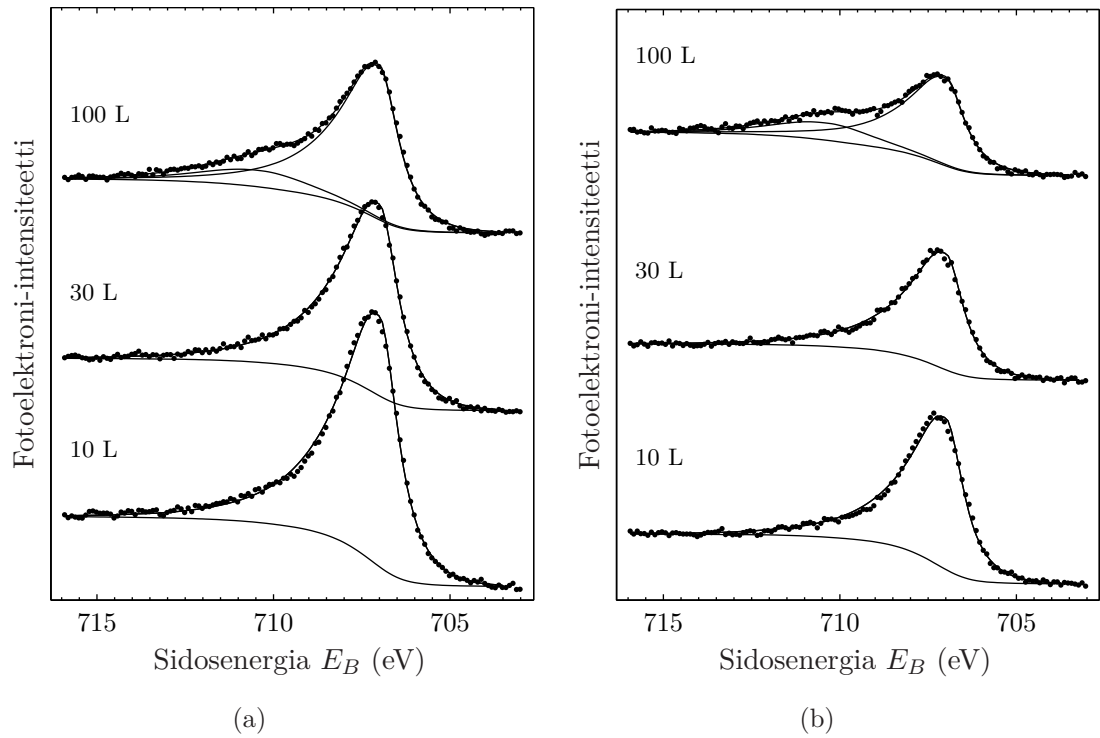


Kuva B.3: Kuvaajat hapen 1s-piikin spektreistä eri happialtistuksilla 723 K:n lämpötilassa (a) normaalissa mittaussennoissa ja (b) 60 °:n emissioikulmassa.

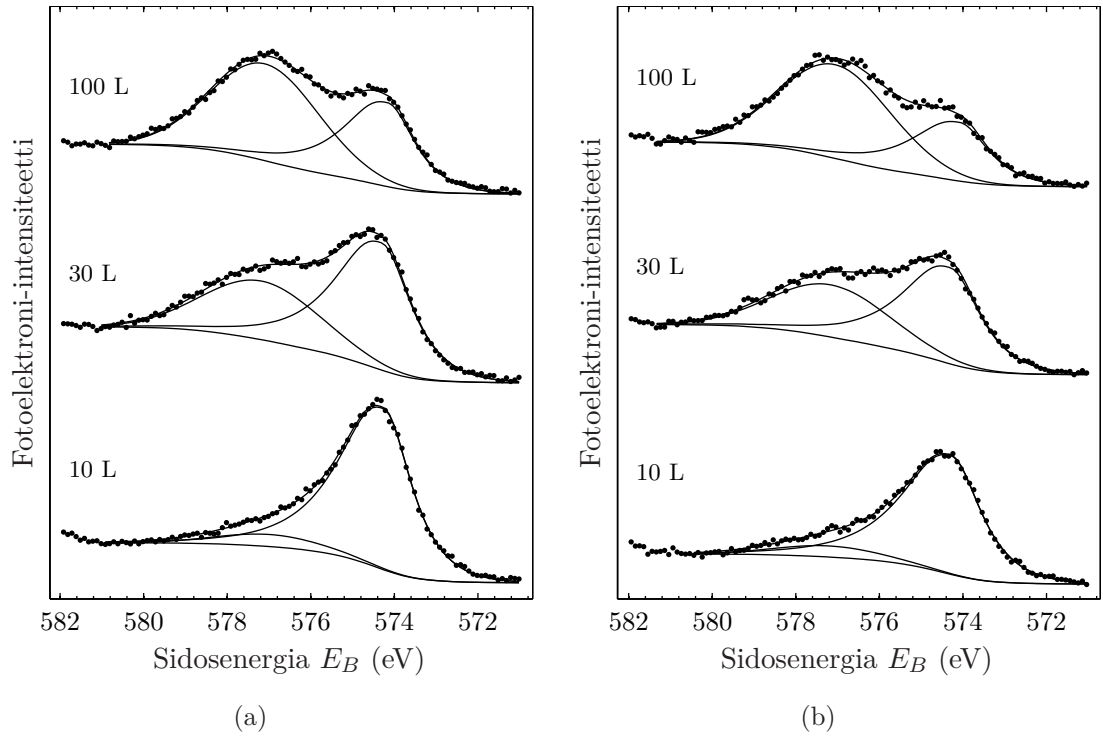


Kuva B.4: Kuvaajat molybdeenin 3d-piikkien spektreistä eri happialtistuksilla 723 K:n lämpötilassa (a) normaalissa mittausasennossa ja (b) 60° :n emissiokulmassa.

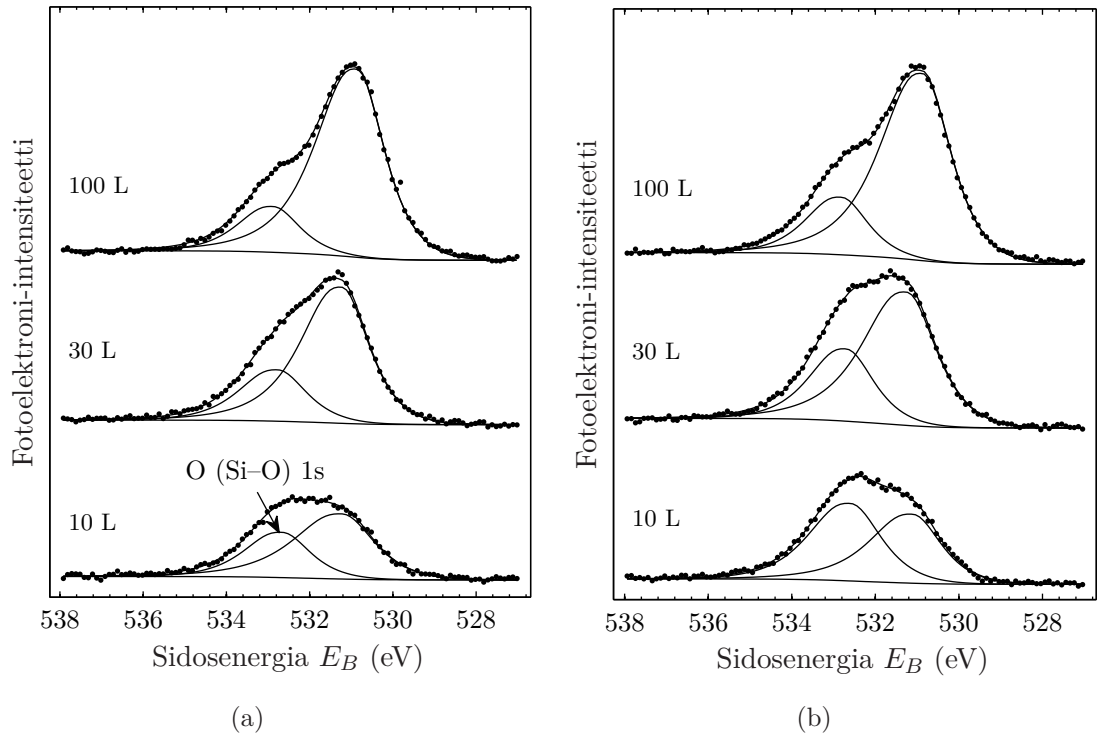
C. TARKKUUSSPEKTREJÄ 923 K:N HAPETUKSISTA



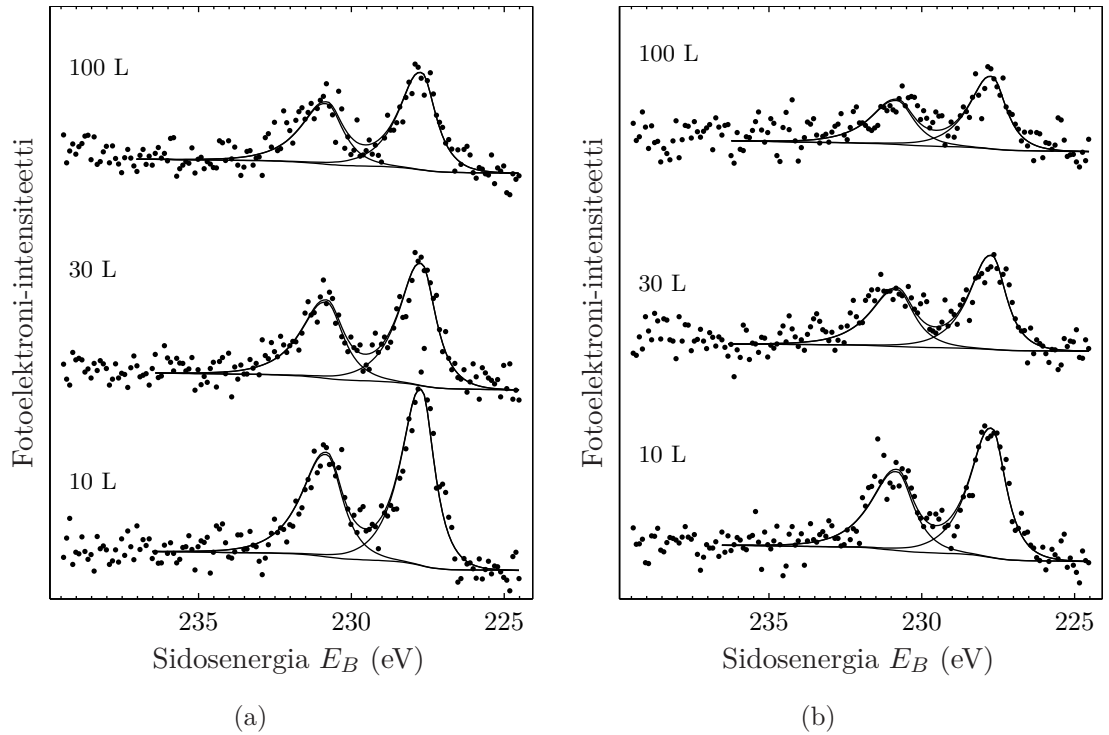
Kuva C.1: Kuvaajat raudan $2p_{3/2}$ -piikin spektreistä eri happialtistuksilla 923 K:n lämpötilassa (a) normaalissa mittausasennossa ja (b) 60 °:n emissiokulmassa.



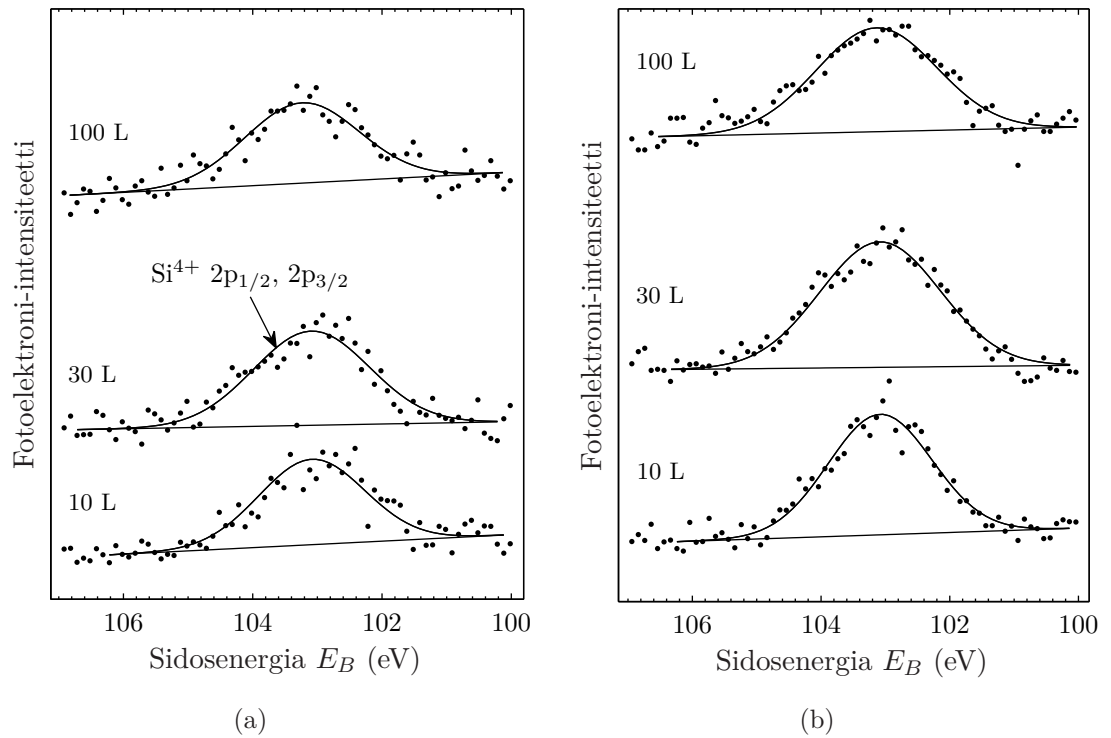
Kuva C.2: Kuvaajat kromin $2p_{3/2}$ -piikin spektreistä eri happialtistuksilla 923 K:n lämpötilassa (a) normaalissa mittausasennossa ja (b) 60° :n emissiokulmassa.



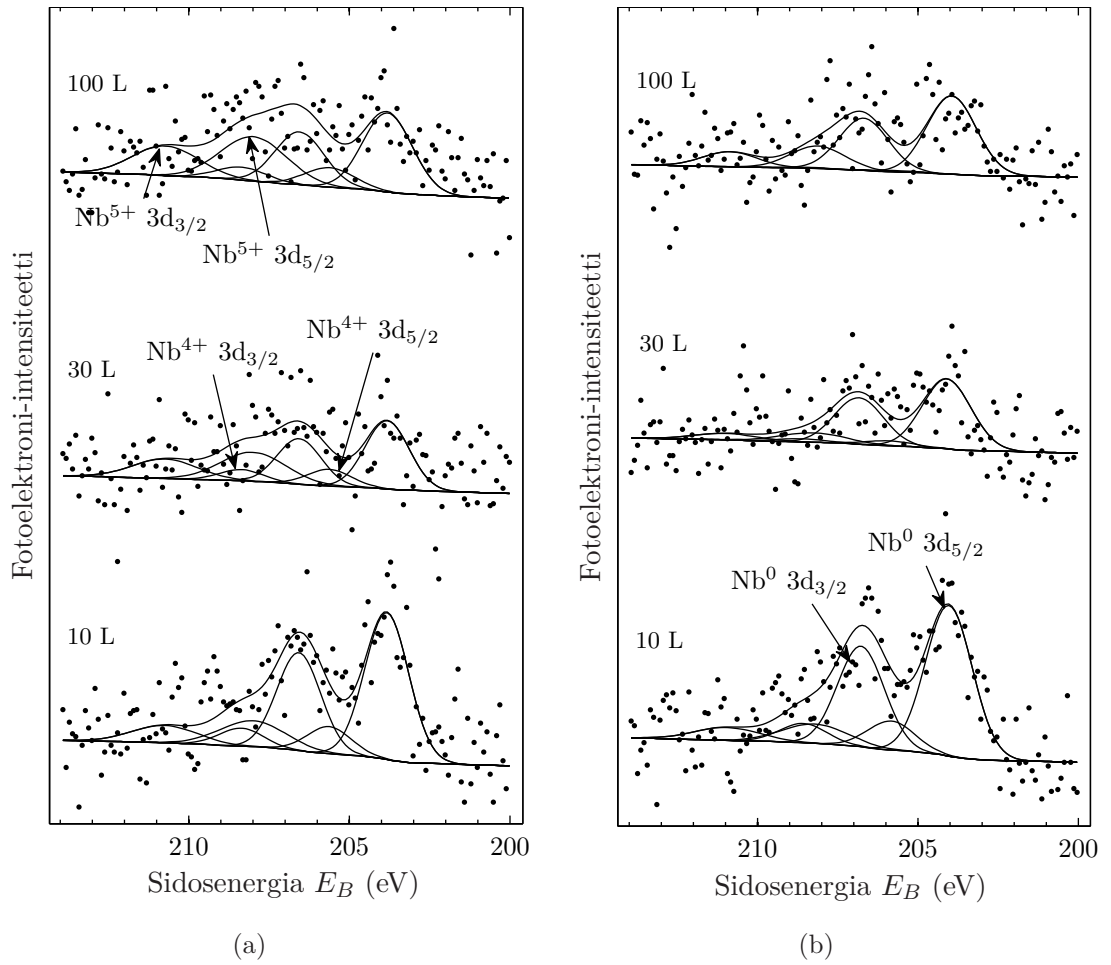
Kuva C.3: Kuvaajat hapen $1s$ -piikin spektreistä eri happialtistuksilla 923 K:n lämpötilassa (a) normaalissa mittausasennossa ja (b) 60° :n emissiokulmassa.



Kuva C.4: Kuvaajat molybdeenin 3d-piikkien spektreistä eri happialtistuksilla 923 K:n lämpötilassa (a) normaalissa mittausasennossa ja (b) 60 °:n emissiokulmassa.

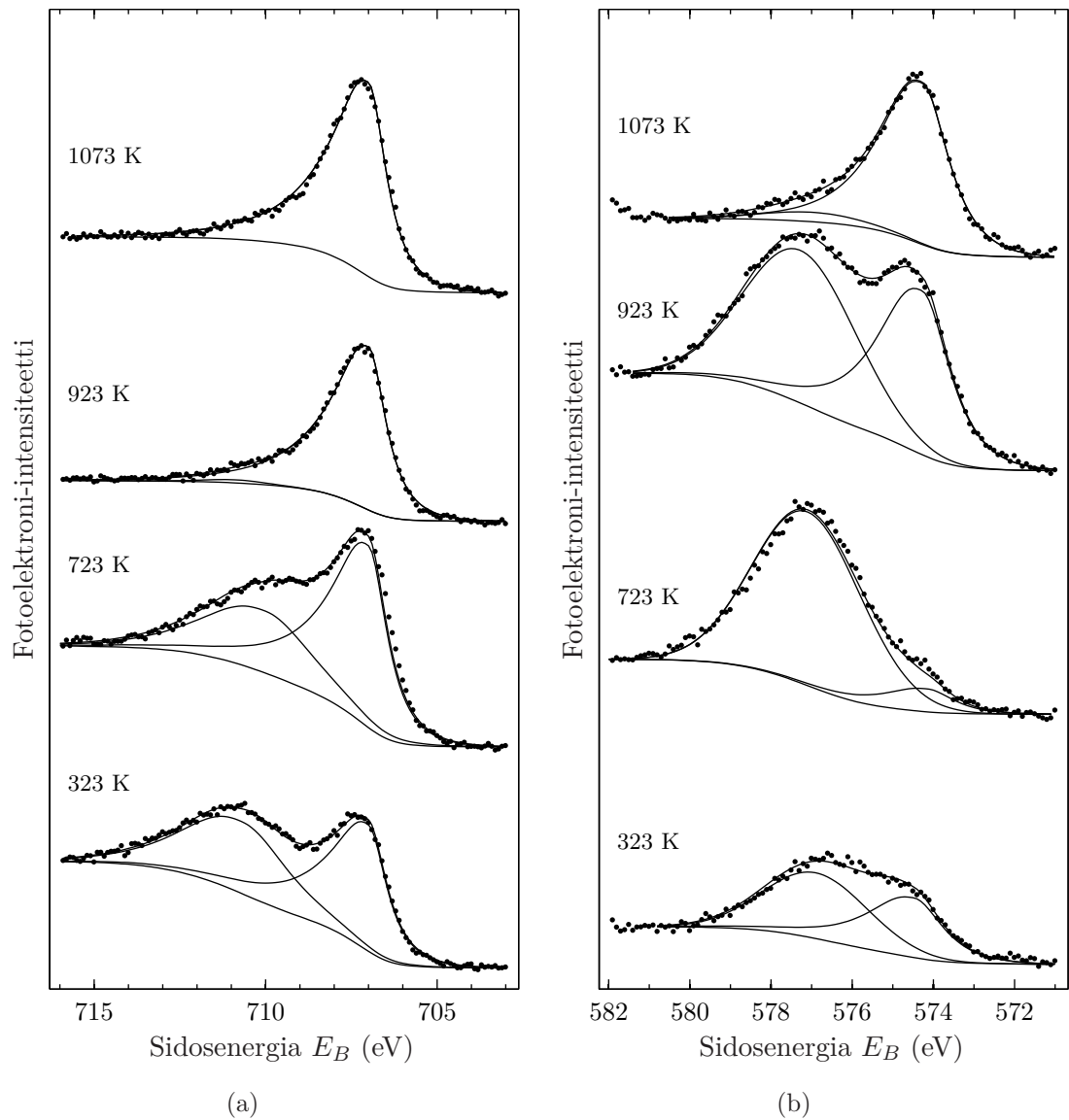


Kuva C.5: Kuvaajat piin 2p-piikkien spektreistä eri happialtistuksilla 923 K:n lämpötilassa (a) normaalissa mittausasennossa ja (b) 60 °:n emissiokulmassa.

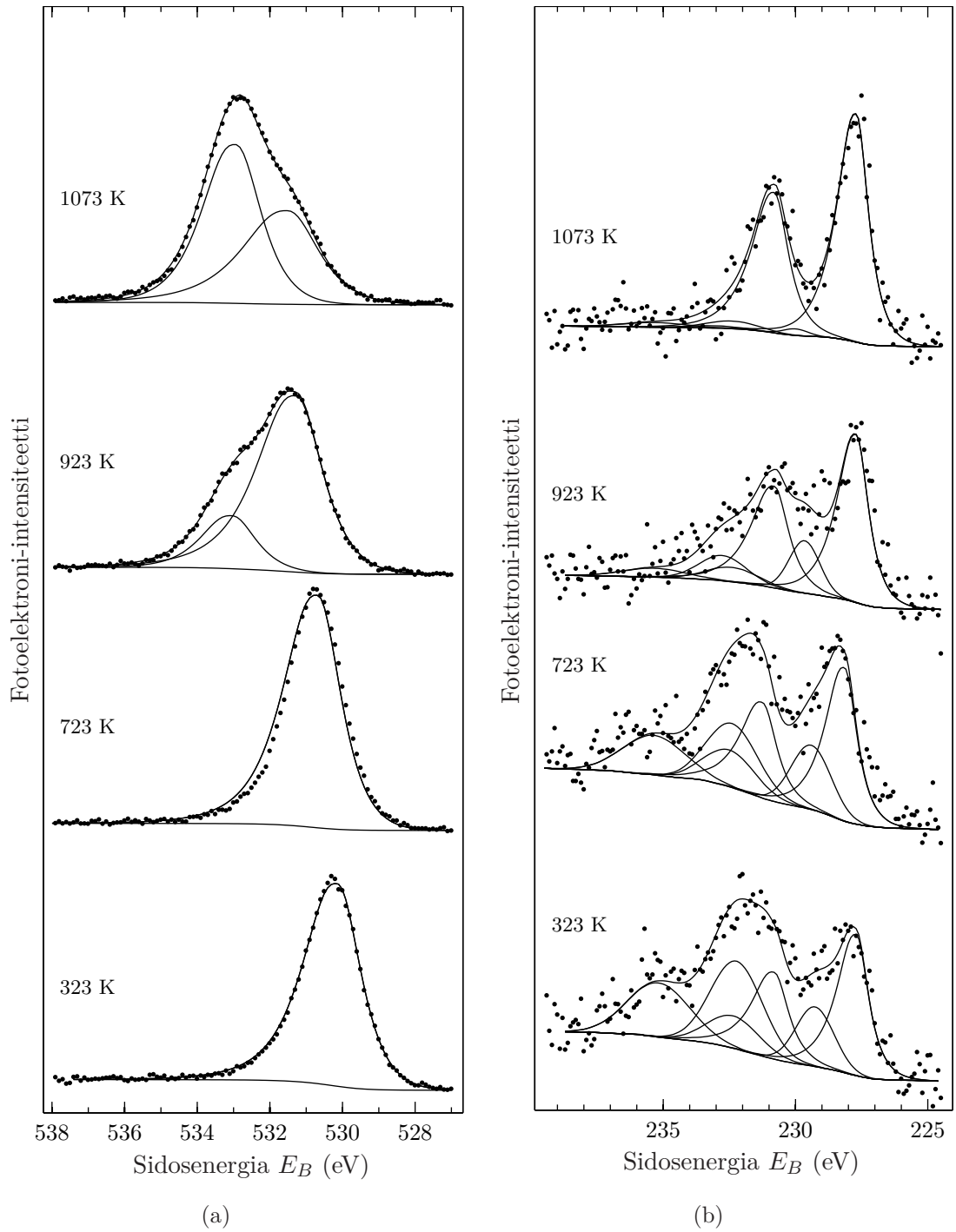


Kuva C.6: Kuvaajat niobiumin 3d-piikkien spektreistä eri happialtistuksilla 923 K:n lämpötilassa (a) normaalissa mittausasennossa ja (b) 60° :n emissioikulmassa.

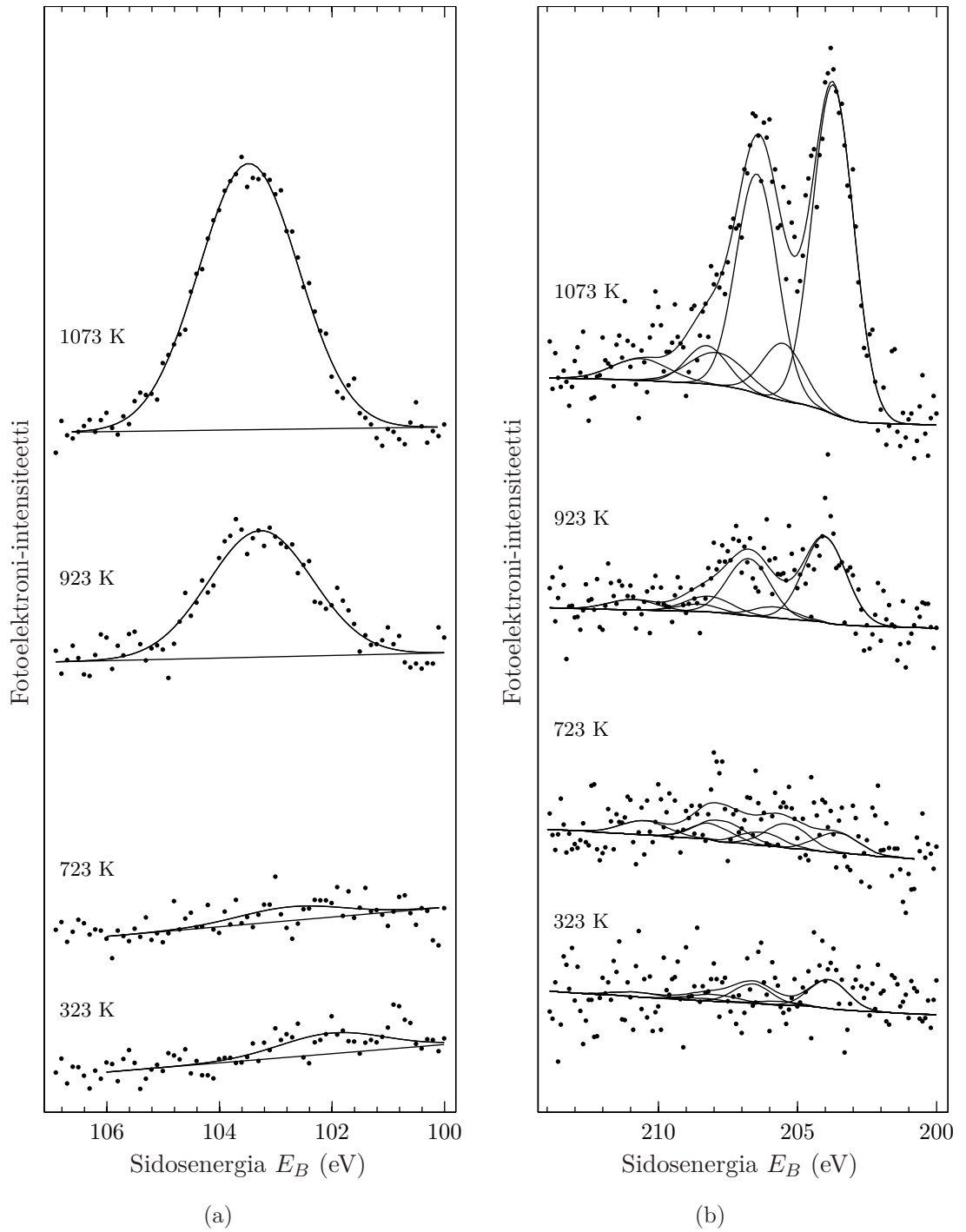
D. TARKKUUSSPEKTREJÄ JÄLKILÄMMITYSKOKEISTA



Kuva D.1: Kuvaajat (a) raudan $2p_{3/2}$ -piikin ja (b) kromin $2p_{3/2}$ -piikin spektreistä eri lämpötiloissa 3000 L:n happialtistuksen jälkeen, kun lämmitysaika oli 30 min.



Kuva D.2: Kuvaajat (a) hapen 1s-piikin ja (b) molybdeenin 3d-piikkien spektreistä eri lämpötiloissa 3000 L:n happialtistuksen jälkeen, kun lämmitysaika oli 30 min.



Kuva D.3: Kuvaajat (a) piin 2p-piikkien ja (b) niobiumin 3d-piikkien spektreistä eri lämpötiloissa 3000 L:n happialtistuksen jälkeen, kun lämmitysaika oli 30 min.